

VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ

BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY

FAKULTA CHEMICKÁ

ÚSTAV FYZIKÁLNÍ A SPOTŘEBNÍ CHEMIE

FACULTY OF CHEMISTRY

INSTITUTE OF PHYSICAL AND APPLIED CHEMISTRY

VLIV ATOMŮ KOVŮ NA DOHASÍNAJÍCÍ DUSÍKOVÉ PLAZMA

DIPLOMOVÁ PRÁCE

MASTER'S THESIS

AUTOR PRÁCE

AUTHOR

Bc. IVANA BOCKOVÁ

BRNO 2010



VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ

BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY



FAKULTA CHEMICKÁ

ÚSTAV FYZIKÁLNÍ A SPOTŘEBNÍ CHEMIE

FACULTY OF CHEMISTRY

INSTITUTE OF PHYSICAL AND APPLIED CHEMISTRY

VLIV ATOMŮ KOVŮ NA DOHASÍNAJÍCÍ DUSÍKOVÉ PLAZMA

INFLUENCE OF METALLIC ATOMS ON NITROGEN POST-DISCHARGE

DIPLOMOVÁ PRÁCE

MASTER'S THESIS

AUTOR PRÁCE

AUTHOR

Bc. IVANA BOCKOVÁ

VEDOUCÍ PRÁCE

SUPERVISOR

doc. RNDr. FRANTIŠEK KRČMA, Ph.D.

BRNO 2010



Vysoké učení technické v Brně
Fakulta chemická
Purkyňova 464/118, 61200 Brno 12

Zadání diplomové práce

Číslo diplomové práce:	FCH-DIP0340/2009	Akademický rok: 2009/2010
Ústav:	Ústav fyzikální a spotřební chemie	
Student(ka):	Bc. Ivana Bocková	
Studijní program:	Spotřební chemie (N2806)	
Studijní obor:	Spotřební chemie (2806T002)	
Vedoucí práce	doc. RNDr. František Krčma, Ph.D.	
Konzultanti:		

Název diplomové práce:

Vliv atomů kovů na dohasínající dusíkové plazma

Zadání diplomové práce:

Seznámení s kinetikou dohasínajícího dusíkového plazmatu
Výběr vhodných kovových prvků pro studium a technik jejich vnášení do plazmatu
Experimentální studium vlivu atomů kovů na procesy v dohasínání
Návrh možných kinetických procesů vysvětlujících pozorované jevy

Termín odevzdání diplomové práce: 14.5.2010

Diplomová práce se odevzdává ve třech exemplářích na sekretariát ústavu a v elektronické formě vedoucímu diplomové práce. Toto zadání je přílohou diplomové práce.

Bc. Ivana Bocková
Student(ka)

doc. RNDr. František Krčma, Ph.D.
Vedoucí práce

prof. Ing. Miloslav Pekař, CSc.
Ředitel ústavu

V Brně, dne 1.12.2009

prof. Ing. Jaromír Havlica, DrSc.
Děkan fakulty

ABSTRAKT

Cílem diplomové práce je studium vlivu atomů kovů na dohasínající dusíkové plazma. Dohasínající plazma čistého dusíku je předmětem studií řady prací zabývajících se kinetikou procesů v plazmatu. Ovšem existuje jen velmi málo publikovaných děl, které by objasňovaly kinetiku dohasínajícího dusíkového plazmatu s příměsemi. Tato diplomová práce se proto zabývá problematikou dohasínajícího dusíkového plazmatu s příměsí par rtuti.

Veškerá experimentální data byla získána pomocí optické emisní spektroskopie s využitím stejnosměrného výboje v proudícím režimu, čímž lze dosáhnout dobrého časového rozlišení v řádech milisekund. Měření bylo provedeno v rozsahu vlnových délek 320-780 nm a ve spektrech byly identifikovány tyto spektrální systémy:

- 1. pozitivní systém dusíku: $N_2(B^3\Pi_g) \rightarrow N_2(A^3\Sigma_u^+)$,
- 2. pozitivní systém dusíku: $N_2(C^3\Pi_u) \rightarrow N_2(B^3\Pi_g)$,
- 1. negativní systém dusíku: $N_2^+(B^2\Sigma_g^+) \rightarrow N_2^+(X^2\Sigma_u^+)$,
- NO^β systém: $NO(B^2\Pi) \rightarrow NO(X^2\Pi)$.

Kromě těchto spektrálních systémů jsme zaznamenali spektrální čaru rtuti na vlnové délce 254 nm (ve spektru prvního i druhého řádu), další rtuťové čáry pozorovány nebyly. Pára rtuti byla do systému zaváděna do vybraných míst časů dohasínání.

Byly sestaveny grafy závislosti intenzit vybraných molekulových systémů dusíku a intenzit spektrálních čar rtuti na čase dohasínání při různých experimentálních podmínkách (tlaku, výkonu výboje, teploty stěny výbojové trubice, čase dohasínání v místě vpouštění páry rtuti do výboje). Data, která byla získána při měření čistého dusíkového plazmatu, byla použita jako reference.

Získané výsledky ukázaly, že přítomnost atomů rtuti má podstatný vliv na kinetické procesy probíhající v plazmatu. Zavedeme-li rtuť do dohasínání, je čára rtuti pozorována v okolí místa, kde rtuťové páry vstupují do výboje. Experimentální data ukazují, že intenzita rtuťové čáry je přímo úměrná koncentraci atomů rtuti a můžeme pozorovat saturaci. Energiový diagram hladin rtuti ukazuje, že pozorovaná čára rtuti může být excitována při srážkách s dusíkovými molekulami v základním elektronovém stavu (vibrační hladina 18). Z tohoto důvodu může být rtuť použita pro sledování populace na této vibrační úrovni. Nakonec byl během dohasínání na této hladině získán profil populace dusíkového metastabilního stavu.

Prezentovaná práce ukazuje, že atomy rtuti mohou být použity pro sledování jednoho dusíkového metastabilního stavu. Bohužel, současné údaje nejsou dostatečné pro měření absolutních koncentrací uvedeného metastabilu. Také komplexní pochopení kinetiky dusíkového dohasínání je stále otevřeným problémem. Přestože předložená práce přináší dobrý základ pro výzkum, měly by být v budoucnu provedeny další teoretické i experimentální studie.

KLÍČOVÁ SLOVA

Dohasínající dusíkové plazma, příměsí kovů, optická emisní spektroskopie.

ABSTRACT

The aim of this master thesis is to study the influence of metallic atoms on nitrogen post-discharge. Pure nitrogen post-discharge is a subject study of many works dealing with kinetic processes in plasma. Unfortunately, there are only a few published works that present influence of various traces on nitrogen post-discharge kinetics. This master thesis deals with problems of nitrogen post-discharge containing mercury traces.

All experimental data were obtained using optical emission spectroscopy of a DC discharge in a flowing mode, which can achieve appropriate temporal resolution in the order of milliseconds. Spectra emitted during the post-discharge were recorded in the range of 320-780 nm and the following molecular spectral systems were identified:

- 1. positive system of nitrogen: $N_2(B^3\Pi_g) \rightarrow N_2(A^3\Sigma_u^+)$,
- 2. positive system of nitrogen: $N_2(C^3\Pi_u) \rightarrow N_2(B^3\Pi_g)$,
- 1. negative system of nitrogen: $N_2^+(B^2\Sigma_g^+) \rightarrow N_2^+(X^2\Sigma_u^+)$,
- NO^β system: $NO(B^2\Pi) \rightarrow NO(X^2\Pi)$.

Besides them we were able to record the mercury line at 254 nm, only (in the spectrum of the first as well as in the second order); no other mercury lines were observed. The mercury vapor was introduced into the system at selected post-discharge time.

Dependence of selected molecular band head intensities as well as mercury line intensity on experimental conditions (pressure, discharge power, wall temperature, time of mercury vapor introduction) were observed in time evaluation. The data obtained in pure nitrogen were used as a reference.

The obtained results showed very high sensitivity of kinetic processes on mercury atoms presence. If mercury was introduced into the post-discharge the mercury line was observable around the site where mercury vapor was introduced into the discharge. The experimental data showed that mercury line intensity was directly proportional to the mercury atoms concentration and saturation effect could be observed. The energy level diagram demonstrates that the observed mercury line can be excited by collisions with nitrogen ground state molecule excited to vibrational level 18. Thus the mercury can be used for the monitoring of population at this vibrational level. Finally we obtained the population profile at this nitrogen metastable level during the post-discharge.

The presented work demonstrates possibility of mercury atoms application for the monitoring of one nitrogen metastable state. Unfortunately, the contemporary data are not sufficient for the measurement of metastable absolute concentration. However, complex understanding of nitrogen post-discharge kinetics is still an open problem. Therefore a lot of future work should be done although the presented work brings a good fundament for such research.

KEY WORDS

Nitrogen post-discharge, metal impurities, optical emission spectroscopy.

BOCKOVÁ, I.: *Vliv atomů kovů na dohasínající dusíkové plazma*. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta chemická, 2010. 60 s. Vedoucí diplomové práce doc. RNDr. František Krčma, Ph.D.

PROHLÁŠENÍ

Prohlašuji, že jsem diplomovou práci vypracovala samostatně a že všechny použité literární zdroje jsem správně a úplně citovala. Diplomová práce je z hlediska obsahu majetkem Fakulty chemické VUT v Brně a může být využita ke komerčním účelům jen se souhlasem vedoucího diplomové práce a děkana FCH VUT.

.....
Ivana Bocková

PODĚKOVÁNÍ

Ráda bych poděkovala především vedoucímu diplomové práce panu doc. RNDr. Františkovi Krčmovi, PhD. za cenné rady, připomínky a především vstřícnost a ochotu při realizaci mé diplomové práce. Velký dík patří také Mgr. Věře Mazánkové, PhD., která mi byla velkou oporou v laboratoři během praktické části diplomové práce.

OBSAH

1	ÚVOD	8
2	TEORETICKÁ ČÁST.....	9
2.1	Plazma.....	9
2.1.1	Definice	9
2.1.2	Typy plazmatu	10
2.1.3	Generace plazmatu	11
2.1.4	Elementární procesy v nízkoteplotním plazmatu	11
2.2	Dohasínající plazma	12
2.2.1	Doutnavý výboj	12
2.2.2	Kinetika dohasínajícího plazmatu.....	14
2.3	Optická emisní spektroskopie	18
2.3.1	Princip optické emisní spektroskopie.....	18
2.3.2	Stanovení teploty neutrálního plynu.....	18
2.3.3	Stanovení elektronové teploty.....	19
2.3.4	Stanovení rotační teploty	19
2.3.5	Stanovení vibrační teploty	20
2.3.6	Stanovení vibrační populace	21
3	EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST.....	22
3.1	Schéma experimentálního zařízení	22
3.1.1	Výbojová trubice	23
3.1.2	Čerpací systém	24
3.1.3	Optický spektrometr.....	24
3.1.4	Použité přístroje a plyny	25
3.2	Vyhodnocení získaných dat.....	26
3.3	Prvky vhodné k zavádění do plazmatu	26
3.4	Kinetika dohasínajícího dusíkového plazmatu	28
4	VÝSLEDKY A DISKUSE	29
4.1	Identifikace optického emisního spektra čistého dusíku	29
4.1.1	Studium intenzity spektrálních čar přehledových spekter čistého dusíkového plazmatu.....	31
4.2	Vliv příměsi rtuti na dohasínající dusíkové plazma	35
4.2.1	Studium intenzity spektrální čáry rtuti ve spektru prvního řádu.....	35
4.2.2	Studium intenzity spektrální čáry rtuti při změně průtoku dusíku	40
4.2.3	Studium intenzity vybraných přechodů z přehledových spekter v závislosti na čase dohasínání	41

4.2.4	Studium intenzity spektrální čáry rtuti ve spektru druhého řádu	46
4.3	Studium dohasínání při teplotě stěny výbojové trubice 77 K.....	48
4.3.1	Studium intenzity čistého dusíku a s příměsí rtuti v závislosti na čase v dohasínání při chlazení.....	49
4.4	Tlaková závislost intenzity v závislosti na vlivu teploty stěny	51
5	NÁVRH KINETICKÝCH PROCESŮ VYSVĚTLUJÍCÍCH POZOROVANÉ JEVY	55
6	ZÁVĚR	56
7	LITERATURA.....	57
8	POUŽITÉ SYMBOLY.....	59
9	SEZNAM PŘÍLOH.....	60

1 ÚVOD

Studium dohasínajícího plazmatu probíhá již od 50. let 20. století a v současnosti se jeho výzkumem zabývá celá řada vědců v několika laboratořích, včetně České republiky, v rámci Evropy především v Německu, Francii a Itálii. Speciální pozornost je věnována dusíku, neboť jeho molekula má celou řadu metastabilních stavů, a to i s velmi vysokou excitační energií. Jeho význam spočívá nejen k zaměření se na rozpoznání dusíkových stavů a jejich obsazenosti, ale je přínosný i pro různé plazmochemické technologie, jako je například přímá nitrace povrchů, plazmochemické depozice tenkých vrstev [1] nebo plazmová sterilizace.

Dvouatomové molekuly dusíku se mohou vyskytovat ve více jak 100 různých elektronových stavech. Tyto elektronové stavy obsahují řadu vibračních a rotačních stavů a zásluhou toho jsou molekulová spektra dusíku velmi komplikovaná. Díky symetrii dusíkové molekuly jsou všechny vibrační hladiny základního stavu metastabilní. Tyto metastabilní stavy umožňují uchovat excitační energii na velmi dlouhou dobu [2]. Vlivem různých příměsí a nečistot však dochází k výrazným změnám při přenosu energie mezi metastabilními částicemi. Řada těchto procesů pak vede ve svém důsledku k emisi záření, které lze detekovat a následně je možné odhalit různé reakční mechanismy během dohasínání. V dohasínajících výbojích dochází k reakcím s metastabilními částicemi a radikálovým reakcím, přičemž vliv elektronů a iontů je zanedbatelný. Ovšem současný stav poznání je velmi omezený, a proto má smysl zabývat se kinetickými procesy v dohasínajícím plazmatu.

Během dohasínání může být mechanismus kinetického procesu studován různými metodami. Jedna z nejstarších a zároveň hojně uplatňovaných metod studia kinetických procesů je optická emisní spektroskopie. Tato diagnostická metoda se zaměřuje na zjištění atomů a molekul, které vyzařují. Detekovány jsou převážně dvouatomové molekuly, víceatomové molekuly jsou odhaleny pouze zřídka. Studium emisního spektra během dohasínání je obvykle realizováno v proudícím režimu. Částice dusíku, které se vytvoří během aktivního výboje, jsou unášeny proudem plynu přes dohasínající výbojku. Různá vzdálenost od aktivního výboje tak odpovídá době rozpadu plazmatu jako funkce rychlosti plynu. Snímaná spektra tak mohou být zaznamenávána s velmi dobrým časovým rozlišením v úrovni od cca 0,1 ms až po 1 sekundu.

Na procesy probíhající v plazmatu mají vliv tedy převážně experimentální podmínky, jako je tlak, teplota, výkon výboje apod., ale také příměsí. Tato práce má za úkol prostudovat kinetiku dohasínání dusíkového plazmatu s příměsí atomů kovů. Bude prostudován vliv tlaku a teploty na dohasínající čisté dusíkové plazma a dusíkové plazma s příměsí páry rtuti. Zaměříme se na studium spektrální čáry rtuti ve spektru prvního řádu, která byla zaznamenána na vlnové délce 254 nm a spektrální čáry rtuti ve spektru druhého řádu, kterou jsme ve spektru identifikovali na vlnové délce 508 nm. Na závěr se pokusíme navrhnout možné kinetické procesy, které by vysvětlily pozorované jevy.

2 TEORETICKÁ ČÁST

2.1 Plazma

2.1.1 Definice

Plazma je nejvíce zastoupeným skupenstvím hmoty, kde ve vesmíru zaujímá asi 99 % viditelné hmoty. Příklady plazmatu jsou například nitra hvězd, plynoprachové mlhoviny, ionosféry, apod. Na Zemi se s plazmatem setkáváme v podobě blesku, plamenu nebo jako polární záře. Také se vyskytuje v žárovkách, výbojkách a řadě high-tech technologií. Příkladem takových technologií mohou být například nitrace povrchů či vytváření tenkých ultratvrdých vrstev. Další významnou oblastí jsou aplikace v mikroelektronice při vytváření, jak oxidových nevodivých vrstev, tak i vodivých a polovodičových struktur. Široké uplatnění je také v oblasti ochranných vrstev na nejrůznější materiály, včetně polymerů [3] a [4]. Plazma má také uplatnění při plazmovém leptání, kdy se využívají vysoce či méně reaktivní částice k odstranění povrchových vrstev materiálu [1].

Plazma je kvazineutrální plyn nabitých a neutrálních částic, který vykazuje kolektivní chování [5].

Kvazineutrální plyn je takový plyn, v němž je množství záporného náboje stejné jako množství kladného (součet veškerého náboje je nulový). Je-li ovšem potřeba, náboje se dokáží přeskupit a reagovat na elektrické síly – vytvářet nebo odstiňovat elektrická pole. Elektrické vlastnosti nábojů se neztrácí [6]. Plyn je tedy kvazineutrální, je-li neutrální jako celek, ale jeho nabitě částice se mohou seskupovat a vytvářet lokální náboje.

Jako kolektivní chování označujeme pohyby nezávisící jenom na lokálních podmínkách, ale také na stavu plazmatu ve vzdálených oblastech. V plynu složeném pouze z neutrálních částic se částice vzájemně ovlivňují jen v případě jejich srážky (působení gravitace je zanedbatelné). V ionizovaném plynu se nabitě částice mohou vzájemně ovlivňovat i na dálku. Elektrická pole, která byla vytvořena nabitými částicemi, silově působí na ostatní nabitě částice až do vzdálenosti Debyeovy stínící délky. Na delších vzdálenostech je pole dostatečně odstíněno, takže už neuvažujeme jeho působení. Kladně a záporně nabitě částice se pohybují podle svého náboje – chovají se kolektivně [6].

Abychom mohli plyn považovat za plazma, musí být, kromě podmínky kvazineutrarality a kolektivního chování, splněny ještě následující dvě podmínky.

Musí platit, že lineární rozměr plazmatu L je větší než Debyeova délka λ_D . Debyeova stínící délka je definována jako vzdálenost, ve které klesne elektrický potenciál ze své původní hodnoty j_0 na j_0/e .

$$\lambda_D = \sqrt{\frac{\varepsilon_0 \cdot k \cdot T_e}{n_0 \cdot e^2}} \ll L, \quad (1)$$

kde ε_0 je permitivita vakua a k je Boltzmannova konstanta, T_e je teplota elektronů, n_0 je hustota částic a e je elementární náboj.

Poslední podmínka, která odlišuje plyn od plazmatu, souvisí s počtem srážek nabitých částic a neutrálních atomů. Je-li τ střední doba mezi srážkami s neutrálními atomy a ω frekvence typických oscilací plazmatu, musí plazma splňovat

$$\omega \cdot \tau > 1. \quad (2)$$

2.1.2 Typy plazmatu

Existuje několik kritérií, podle kterých je možné plazma dělit.

Míra ionizace

Podle míry ionizace dělíme plazma na slabě a silně ionizované. Koncentrace nabitých částic je ve slabě ionizovaném plazmatu o několik řádů menší, než je koncentrace částic neutrálních. Zásadou toho dochází převážně ke srážkám nabitých částic s neutrálními. Oproti tomu, v silně ionizovaném plazmatu je koncentrace neutrálních částic téměř nulová. V tomto případě dochází v podstatě pouze k interakci mezi nabitými částicemi [7].

Dělení plazmatu podle míry ionizace má velký význam především z fyzikálního hlediska. Srážky, které probíhají ve slabě ionizovaném plazmatu, jsou dány krátkodosahovými silami. V silně ionizovaném plazmatu na sebe jednotlivé částice působí Coulombovou silou, která má dalekosáhlejší dosah než je tomu ve slabě ionizovaném plazmatu.

Teplota

Jedním ze základních parametrů plazmatu je teplota, charakterizující střední kinetickou energii částic.

Podle teploty můžeme plazma dělit na nízkoteplotní a vysokoteplotní. Za vysokoteplotní plazma je považováno silně ionizované plazma ve smyslu Sahovy rovnice, která udává poměr hustot ionizovaných a neutrálních atomů plynu při teplotě [7]:

$$\frac{n_i}{n_n} = 2,4 \cdot 10^{21} \cdot \frac{T^{\frac{3}{2}}}{n_i} \exp\left(-\frac{U_i}{k_B \cdot T}\right), \quad (3)$$

kde n_i je koncentrace ionizovaných atomů, n_n je neutrální atom, T je teplota, U_i je ionizační energie plynu a k_B je Boltzmannova konstanta.

Výše uvedená rovnice platí pro plyn v rovnováze. K ionizaci dochází srážkami neutrálních částic s jinými částicemi. Jestliže budeme zvyšovat teplotu neutrálního plynu, stupeň ionizace bude nízký, dokud se ionizační energie nestane jen velkým násobkem Boltzmannovy konstanty. Potom poměr ionizovaných a neutrálních atomů prudce vzroste, to je dáno tím, že atomy mají dostatečně velkou tepelnou energii k odtržení elektronu při srážkách. Dalším zvyšováním teploty se dá dosáhnout až plné ionizace. S vysokoteplotním plazmatem se setkáme v kosmu, v laboratorních podmínkách pak v termojaderné fúzi.

Nízkoteplotní plazma získáme v elektrochemickém procesu buď s kladným anebo záporným nábojem o vysoké hustotě. Nízkoteplotní plazma můžeme dále dělit a to na izotermické a neizotermické. V případě izotermického plazmatu mají všechny částice stejnou

teplotu. U neizotermického plazmatu je teplota elektronů daleko větší než teplota neutrálních částic. S nízkoteplotním plazmatem se setkáme například v pozitivním sloupci doutnavého výboje.

2.1.3 Generace plazmatu

Vznik plazmatu je možný v podstatě dvěma základními mechanismy [1]. První možností je zahřívání a to buď chemickou cestou (hořením, termojadernou syntézou) nebo smršťováním objektu (gravitací, elektromagnetickým polem). Druhou možností je využití elektrického výboje. V tomto případě je základním mechanismem vzniku elektrického výboje, a tedy i samotného plazmatu, interakce nabitých částic s elektrickým polem [1]. Nabité částice získávají od elektrického pole energii, která je transformována do jejich kinetické energie.

Plazmové zdroje pracují kontinuálně nebo v pulzním režimu a to jak při nízkém tlaku, vysokém tlaku anebo tlaku atmosférickém. Plazma může vznikat působením stejnosměrného proudu nebo střídavého proudu, popř. může být iniciováno elektrickým polem nebo polem magnetickým. V laboratoři je plazma vytvářeno nejčastěji v elektrických výbojích v plynech.

2.1.4 Elementární procesy v nízkoteplotním plazmatu

Základní proces, který zodpovídá za vznik plazmatu, je ionizace. Prostřednictvím ionizace mohou vznikat kladné ionty a volné elektrony. Mezi volnými elektrony nebo kationty a neutrálními částicemi dochází ke srážkám. Tyto srážky mohou být pružné, jež vedou k přenosu kinetické energie, nebo nepružné.

Volný elektron se např. může v případě srážky s vhodnou molekulou zachytit a tak může dojít k vytvoření záporného iontu. Naopak, elektron zachycený v záporném iontu se může uvolnit a záporný iont tak může být neutralizován. Kladné ionty zase mohou reagovat s neutrálními molekulami a tyto reakce tak mohou vést ke změně typu iontů. Ke změně iontové složky plazmatu vede i disociace molekulárních iontů ve srážkách s okolními částicemi. Kladné ionty potom mohou zanikat ve srážkách se zápornými ionty prostřednictvím iont-iontové rekombinace [8].

Výše zmíněné procesy závisí na parametrech plazmatu. Jedním z těchto parametrů je teplota. V některých procesech hraje při srážce roli přítomnost další složky, takové procesy jsou závislé na koncentraci třetí částice.

Elementární procesy v plazmatu probíhají formou srážek. Tyto srážky mohou být charakterizovány účinným průřezem σ . Kromě účinného průřezu je však užitečnější znalost rychlostní konstanty daného procesu, kterou lze vyjádřit vztahem:

$$k = \langle \sigma \cdot v \rangle = \int_0^{\infty} f(v) \cdot \sigma(v) \cdot v dv, \quad (4)$$

kde v je vzájemná rychlost a $f(v)$ je odpovídající rozdělovací funkce.

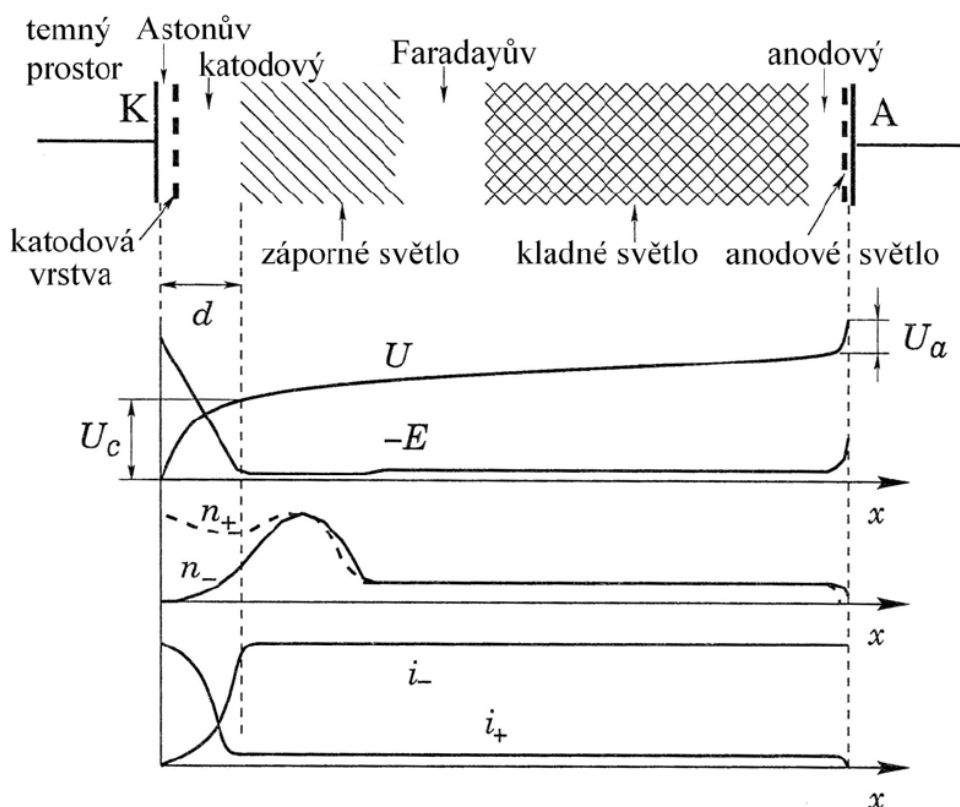
Rychlostní konstantu má smysl definovat v termálních systémech. S termálními systémy se setkáváme nejčastěji, ať už v přírodě nebo v laboratoři. V těchto systémech je parametrem rozdělovací funkce teplota. Z výše uvedeného vztahu tedy bude platit, že rychlostní konstanta určitého systému je funkcí teploty, tedy $k = k(T)$.

2.2 Dohasínající plazma

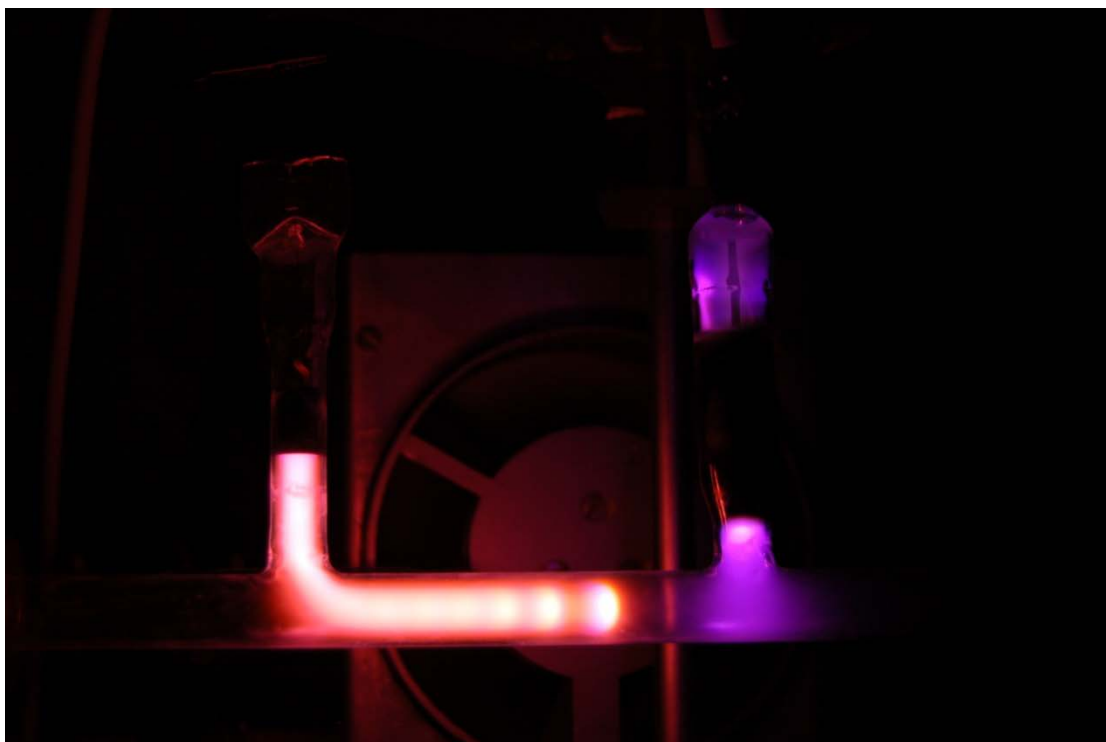
2.2.1 Doutnavý výboj

Tento typ výboje hoří při tlacích 1-10 000 Pa a proudu 0,1-300 mA. Při dostatečně malých proudech, aby nedocházelo k zahřívání elektrod, ho můžeme udržet i při atmosférickém tlaku. V opačném případě by mohl přejít do obloukového výboje. Doutnavý výboj je generován zpravidla ve skleněných výbojkách s vakuově zatavenými přívody k elektrodám, při napětí několik set voltů a proudech řádově desítek miliampér [7].

Struktura doutnavého výboje je znázorněna na obrázku 1. Výboj je složen z charakteristických částí – jasně svítící (záporné světlo a kladný sloupec) a slabě vyzařující (temný prostor). Jednotlivé prostory ve směru od katody k anodě jsou následující: Astonův temný prostor, katodový temný prostor, záporné světlo, Faradayův temný prostor, kladné světlo, anodový temný prostor a anodové světlo.



Obrázek 1: Struktura doutnavého výboje a průběhy podélného elektrického pole E , potenciálu U , koncentrace nabitých částic n^+ a n^- a hustoty proudů kladných iontů a elektronů i^+ a i^- [7]



Obrázek 2: Fotografie vrstevnaté struktury sloupce kladného světla (pořízeno na FCH VUT v laboratoři plazmochemie)

V případě výboje v dusíku pozorujeme modré katodové světlo v blízkosti katody a zbytek prostoru trubice vyplňuje růžový anodový sloupec. Elektrické pole je u katody nejsilnější a lineárně klesá až po hranici záporného světla. Tato vzdálenost se nazývá hloubka katodového spádu a nárůst potenciálu U_c podél této vzdálenosti se nazývá katodový spád potenciálu. Mezi katodou a anodou je nárůst potenciálu téměř lineární. U anody dochází k zesilování elektrického pole, nárůst potenciálu U_a je strmější a nazývá se anodový spád potenciálu.

V oblastech katodového a anodového spádu dochází k interakci plazmatu s povrchem elektrod. U katody se nachází nadbytek kladného náboje a u anody se vyskytuje více záporného náboje, tím dochází k porušení kvazineutality. V oblasti kladného sloupce a částečně v záporném světle jsou koncentrace elektronů a kladných iontů stejné, tím je podmínka kvazineutality splněna [7]. Katodový sloupec nazýváme plazmatem. Sloupec kladného světla za určitých specifických podmínek nemusí být považován za homogenní plazma, ale může mít vrstevnatou strukturu, což je znázorněno na obrázku 2. Ve Faradayově temném prostoru a v záporném světle jsou koncentrace elektronů a iontů prakticky stejné, protože však u elektronů ještě převládá usměrněný pohyb od silného elektrického pole v katodovém tmavém prostoru, nelze Faradayův temný prostor považovat za plazma.

2.2.2 Kinetika dohasínajícího plazmatu

Srážkové procesy v plazmatu iniciují celou řadu reakcí, a to i za situace, kdy odstraníme vnější zdroj energie. Plazma se tímto dostává do stavu termodynamické rovnováhy s okolím a můžeme o něm hovořit jako o dohasínajícím plazmatu. Během prvních několika mikrosekund rekombinují elektrony a ionty a dohasínající plazma se stává neutrálním [1]. Po skončení, ale i v průběhu elektron-iontových rekombinací, probíhají reakce mezi těžkými částicemi, při nichž se termodynamická rovnováha ustanoví řádově během několika minut. Proces dohasínání je tedy dlouhodobý, přičemž závisí zejména na tlaku a druhu plynu.

Po rekombinaci zůstává v plazmatu malé množství elektronů, které mohou interagovat s neutrálními částicemi.

Tabulka 1. Přehled vybraných procesů probíhajících při srážkách elektronů s těžkými částicemi

reakce	proces
$A^{*/m} \rightarrow e^- + A$	spontánní ionizace
$e^- + A^{*/m} \rightarrow A + e^-$	deexcitace srážkami
$e^- + A^{*/m} \rightarrow A + e^- + E_{kin.}$	elastické srážky
$e^- + A^+ \rightarrow A$	rekombinace

Pozn. * značí excitovaný stav, m označuje metastabilní částici

Jednotlivé interakce mezi těžkými částicemi dělíme na srážky mezi těžkými částicemi navzájem a srážky těžkých částic se stěnami reaktoru. Tyto interakce vedou k reakcím, během nichž se vytvoří termodynamická rovnováha s okolím.

Tabulka 2. Přehled vybraných procesů probíhajících při srážkách mezi těžkými částicemi

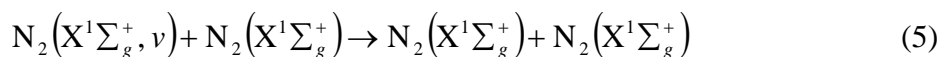
reakce	proces
$AB^* \rightarrow AB + h\nu$	spontánní emise záření
$AB + h\nu \rightarrow AB^*$	absorpce záření
$AB^* \rightarrow A + B$	spontánní disociace
$AB^* + h\nu \rightarrow A + B$	indukovaná disociace
$A + B \rightarrow AB^*$	rekombinace
$A^* + B^* \rightarrow A + B^{**}$	pooling
$A^+ + B \rightarrow A + B^+$	přenos náboje

Pozn. * značí excitovaný stav

Příklady procesů, které v dohasínajícím plazmatu probíhají při srážkách těžkých částic, jsou následující:

a) v-t procesy

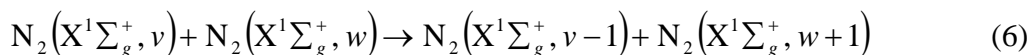
Vibračně-translační procesy, nebo také v-t procesy jsou reakce, při kterých se během srážek dvou těžkých částic zvyšuje součet jejich kinetické energie na úkor energie vibrační. Jedná se o jedнокvantovou změnu (změnu o jednu vibrační hladinu). Pravděpodobnost přechodu o více hladin (tzv. multikvantová změna) je při jedné srážce zanedbatelná, protože pravděpodobnost v-t přenosu energie je nepřímo úměrná velikosti kvanta vibrační energie přeměněné v translační energii [9].



b) v-v procesy

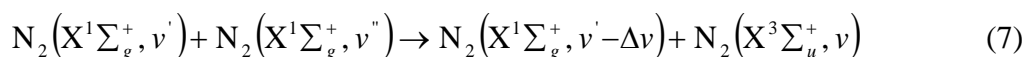
Vibračně-vibrační procesy nebo také v-v procesy jsou reakce, které se podobají v-t procesům. Ovšem na rozdíl od v-t procesů dochází k přenosu vibrační energie z jedné částice na druhou. Energie se přenáší z méně excitované částice na částici o vyšší excitační energii. Takový proces potom nazýváme up-pumping a vede k postupnému obsazování vysoce excitovaných hladin.

V dohasínajícím výboji, na rozdíl od aktivního výboje, jsou díky tomuto mechanismu velmi významně populovány vysoce excitované vibrační hladiny, což je předpokladem pro pooling procesy (viz. bod c)). Podobně jako u v-t procesů je pravděpodobnost přechodu o jednu vibrační hladinu vyšší než pravděpodobnost přechodu o více hladin [9].



c) pooling reakce

Pooling je obdobný jako v-v proces s tím rozdílem, že dochází k výměně elektronové excitační energie, místo energie vibrační. Tato energie je při srážce přenesena z jedné částice na druhou. Proces vede k obsazování vysokých excitovaných stavů v dohasínání (N_2B , N_2C).



d) spontánní emise

Spontánní emise je proces, při kterém částice (molekula nebo atom) v excitovaném stavu samovolně emituje kvantum elektromagnetického záření [10]



a přechází do stavu s nižší energií.

e) indukovaná emise

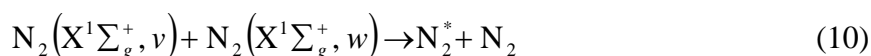
Indukovaná emise je proces, při kterém dochází pomocí fotonu nebo srážkou další částice k přechodu elektronu z excitovaného stavu do stavu základního za současného vyzáření fotonu [11].

Jedna částice se nachází v excitovaném stavu, v tomto stavu setrvá jen krátkou dobu a přejde do stavu základního za současného vyzáření fotonu.



f) step-vise ionizace

Step-vise ionizace je proces, v průběhu kterého se ionizuje částice během po sobě jdoucích reakcí. Tento proces je odstartován reakcemi v-v procesů. Následují procesy, kdy dochází ke srážkově indukovanému přenosu energie mezi vysoce excitovanými (elektronově i vibračně) metastabilními molekulami [2]. Součet energií vysoce excitovaných částic je větší než ionizační energie a tak dochází ke tvorbě nabitých částic v dohasínání.



g) rekombinace

Rekombinace je proces, při kterém se zpravidla částice spolu spojují. Existuje několik typů rekombinačních procesů. Při rekombinaci elektronu s iontem vzniká atom nebo neutrální molekula, zpravidla v excitovaném stavu (iontová rekombinace) nebo může dojít po rekombinaci s elektronem k disociaci molekuly (disociativní rekombinace). Rovněž dochází k rekombinačním procesům mezi neutrálními částicemi (atomy a radikály). K tomuto procesu může docházet buď na stěně výbojové trubice, nebo v objemu, zpravidla pak za účasti třetí částice.

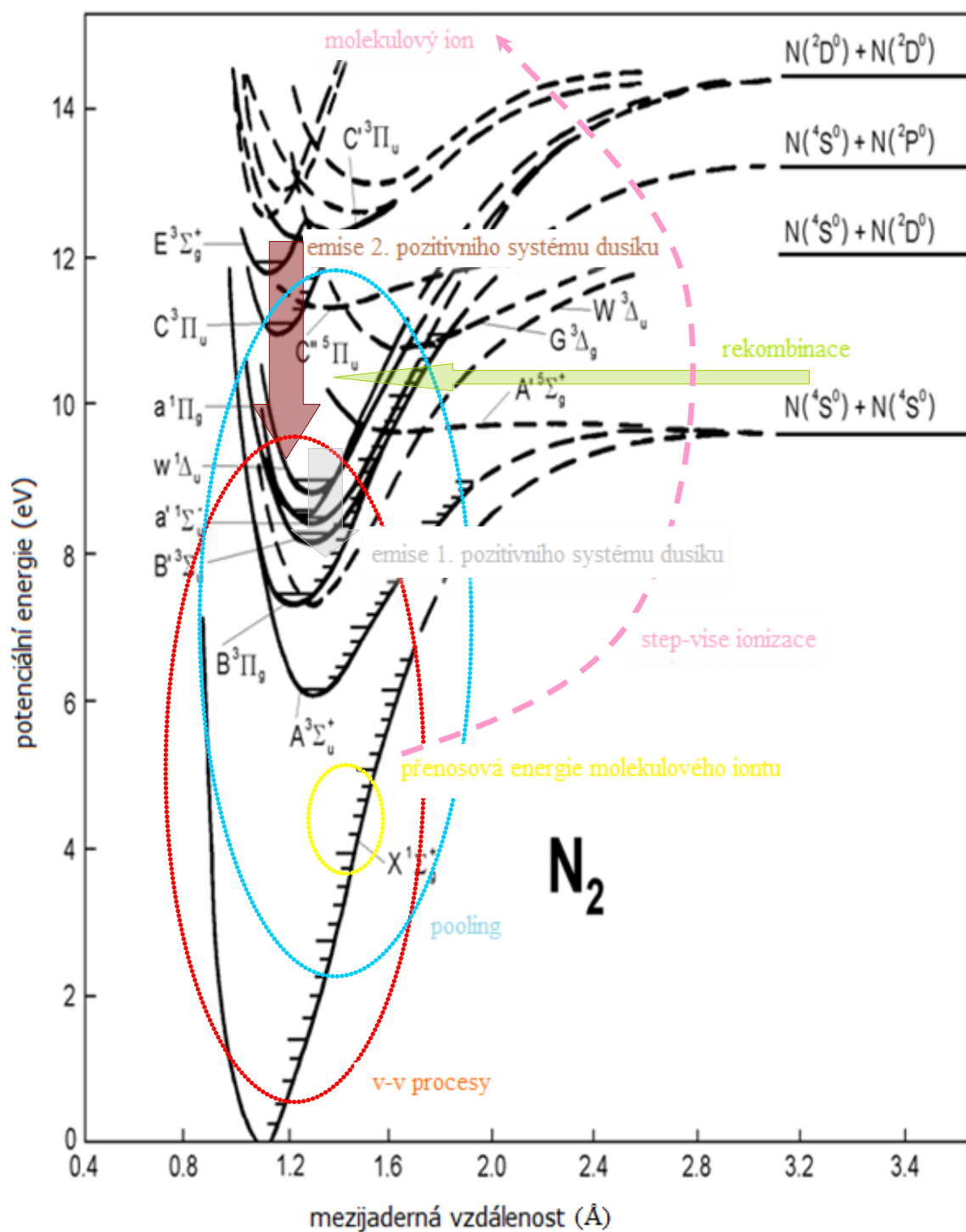
Dvoutělesová rekombinace:



Třítělesová rekombinace:



Na obrázku 3 jsou znázorněny elektronové a vibrační hladiny molekuly dusíku, mezi kterými některé tyto procesy probíhají.



Obrázek 3: Energetické schéma molekuly dusíku s vyznačenými procesy mezi těžkými částicemi [12]

2.3 Optická emisní spektroskopie

Plazma můžeme diagnostikovat pomocí několika různých analytických metod. Jednou z metod je optická spektroskopie, a to jak absorpční, tak zejména emisní. Předností této metody je její univerzálnost pro různé druhy plazmatu a navíc nijak neovlivňuje vlastní plazma (platí zejména pro emisní spektroskopii) [13].

Pomocí spektroskopie můžeme určit složení plazmatu, získat informace o jeho teplotě či rozdělení energií.

2.3.1 Princip optické emisní spektroskopie

Optická emisní spektroskopie je metoda, která se využívá ke kvalitativnímu a kvantitativnímu určení složení analyzované látky. Principem metody je emise záření (fotonů). Fotony jsou vysílány molekulami nebo atomy zkoumané látky. Vzorek je převeden do excitovaného stavu dodáním určitého množství energie, která je při zpětném přechodu vyzářena ve formě elektromagnetického záření. Toto záření je polychromatické, nespojité a je složeno z řady vlnových délek, které prvek nebo molekulu charakterizují. Přechodem valenčních elektronů z výšeexcitovaných stavů na nižší hladiny, popř. základní hladiny, vzniká spektrum prvku nebo molekuly.

Z atomárního spektra, tj. spektra, které je složeno z atomárních čar, můžeme zjistit informaci o teplotě elektronů v plazmatu. Z profilu spektrální čáry lze stanovit teplotu neutrálního plynu [13], v některých případech i koncentraci nabitých částic.

Molekulové spektrum je složitější a je z něj obtížné určit složení plazmatu. V molekulovém spektru se jednotlivé molekulové pásy rozkládají v širokém intervalu vlnových délek, vzájemně se překrývají, a to i s atomárními spektry, z tohoto důvodu se molekulová spektroskopie zaměřuje na problém pouze dvouatomových molekul.

Příklady spektrálních systémů, které jsou využívány pro diagnostiku dusíkového plazmatu, jsou následujících:

1. pozitivní systém dusíku: $N_2(B^3\Pi_g) \rightarrow N_2(A^3\Sigma_u^+)$,
2. pozitivní systém dusíku: $N_2(C^3\Pi_u) \rightarrow N_2(B^3\Pi_g)$,
1. negativní systém dusíku: $N_2^+(B^2\Sigma_g^+) \rightarrow N_2^+(X^2\Sigma_u^+)$,
- NO^{β} systém: $NO(B^2\Pi) \rightarrow NO(X^2\Pi)$,
- NO^{γ} systém: $NO(A^2\Sigma^+) \rightarrow NO(X^2\Pi)$.

2.3.2 Stanovení teploty neutrálního plynu

Z atomárních spektrálních čar lze zjistit informaci o teplotě plazmatu. Pro toto stanovení potřebujeme spektrum s velmi vysokým rozlišením (cca 0,001 nm) a poměrně náročné výpočty. Proto se tímto zabývat nebudeme.

Jsou-li jednotlivé atomární stavy excitovány tepelně, v jednotlivých elektronových stavech je rozdělení populací popsáno Boltzmannovským rozdělením. To je předpoklad, z něhož se při výpočtu teploty neutrálního plynu vychází. Tento předpoklad není v nízkotlakém plazmatu splněn, jelikož nízkotlaké plazma není izotermní (v takovém případě bereme jako postačující podmínky tzv. lokální termodynamické rovnováhy). Intenzita emisní spektrální čáry je dána vztahem

$$I_{nm} = A_{nm} \cdot h \cdot \nu_{nm} \cdot \frac{g_n}{Z} \cdot N \cdot e^{-\frac{E_n}{k \cdot T}}, \quad (13)$$

kde A_{nm} je Einsteinův koeficient pravděpodobnosti spontánní emise, h je Planckova konstanta, ν_{nm} je frekvence spontánního přechodu, g_n je statická váha (stupeň degenerace) horního stavu přechodu, Z je tzv. stavová suma, N představuje celkový počet atomů, E_n je excitační energie hladiny n , k je Boltzmannova konstanta, T je teplota neutrálního plynu.

Ze vztahu (13) je vidět, že intenzita spektrálních čar závisí na teplotě. Vyskytne-li se ve spektru větší počet čar, které pocházejí z různých excitovaných hladin, lze graficky zobrazit závislost

$$\ln \frac{I_{nm}}{A_{nm} \cdot g_n \cdot \nu_{nm}} = f(E) \quad (14)$$

na energii E_n . Z její směrnice, která je rovna $-\frac{1}{k \cdot T}$ pak vypočítáme teplotu neutrálního plynu [14].

2.3.3 Stanovení elektronové teploty

Výše uvedený postup lze použít i pro stanovení teploty elektronů v případě, že k excitaci nedochází tepelně, ale srážkami s elektrony. Tato situace nastává u nízkoteplotního nerovnovážného plazmatu, které je základem většiny plazmochemických technologií.

2.3.4 Stanovení rotační teploty

Rotační teplota charakterizuje rotační rozdělení stavů molekuly. Vzhledem k velmi rychlé termalizaci rotačních stavů odpovídá rotační teplota v podstatě teplotě neutrálního plynu. Toto platí za předpokladu, že excitované stavy nevznikají při reakcích s těžkými částicemi. V tomto případě je rozdělení nerovnovážné nebo může být i rovnovážné, ovšem rotační teplota neodpovídá teplotě neutrálního plynu [15].

Počet molekul excitovaných do jednotlivých rotačních stavů v rámci jedné vibrační hladiny konkrétního elektronového stavu můžeme popsat podle Boltzmannova rozdělení

$$N(J) \approx e^{-\frac{F_J \cdot h \cdot c}{k \cdot T_R}}, \quad (15)$$

kde J představuje daný rotační stav, F_J je hodnota rotačního termu a v prvním přiblížení $F_J = B \cdot J \cdot (J+1)$, h je Planckova konstanta, c je rychlost světla ve vakuu, k je Boltzmannova konstanta, T_R je rotační teplota [13].

Rotační teplotu T_R pak lze určit ze směrnice lineární závislosti vztahu

$$\ln \frac{I_{n'',v'',J''}^{n',v',J'}}{S_{J',J''}} = -\frac{h \cdot c \cdot F_{J'}}{k \cdot T_R} + \text{konst.}, \quad (16)$$

kde $I_{n'',v'',J''}^{n',v',J'}$ je intenzita rotační čáry, $S_{J',J''}$ je síla čáry, h je Planckova konstanta, c je rychlost světla ve vakuu, $F_{J'}$ je hodnota rotačního termu, k je Boltzmannova konstanta, T_R je rotační teplota.

Označíme-li směrnici této závislosti K , bude pro rotační teplotu platit vztah

$$T_R = -\frac{h \cdot c \cdot B'_v}{K \cdot k}, \quad (17)$$

kde h je Planckova konstanta, c je rychlost světla ve vakuu, k je Boltzmannova konstanta a B'_v je rotační konstanta příslušné vibrační hladiny.

2.3.5 Stanovení vibrační teploty

Vibrační teplota charakterizuje vibrační rozdělení stavů molekuly. V neizotermickém plazmatu bývá zpravidla vyšší než teplota rotační a menší než teplota elektronová. V některých případech však i vibrační teplota odpovídá teplotě neutrálního plynu. Na hodnotu vibrační teploty má vliv stupeň ionizace plazmatu, teplota elektronů a tlak neutrálního plynu, ale také chemické reakce probíhající v plazmatu [13].

Vibrační teplotu určíme z intenzit vibračních pásů

$$I_{v',v''} = \text{konst.} \cdot \nu^4 \cdot A(v'v'') \cdot \exp\left(-\frac{E_v}{k \cdot T_v}\right), \quad (18)$$

kde $I_{v',v''}$ je intenzita vibračního pásu, v' a v'' jsou vibrační kvantová čísla horního, resp. dolního stavu, $A(v'v'')$ je pravděpodobnost přechodu a ν je vlnčet pásu (zpravidla se užívá vlnčet hrany pásu). Pak se tyto hodnoty vynášejí v závislosti na vibračním kvantovém čísle v' horního stavu a posuzuje se, zda je či není vibrační rozdělení boltzmannovské. Pokud je závislost lineární, je vibrační rozdělení boltzmannovské, neboť hodnota E_v je v prvním přiblížení lineární funkcí vibračního kvantového čísla.

Ze závislosti

$$\ln \frac{I_{v',v''}}{\nu^4 \cdot A(v'v'')} = -\frac{E_v}{k \cdot T} + \text{konst.} \quad (19)$$

lze určit vibrační teplotu T_v .

2.3.6 Stanovení vibrační populace

Některé chemické reakce probíhající v plazmatu mají za následek pseudoboltzmannovské rozdělení vibračních populací, což narušuje přesnost stanovení vibrační teploty. Na místo vibrační teploty proto stanovujeme relativní vibrační populace jednotlivých vibračních hladin

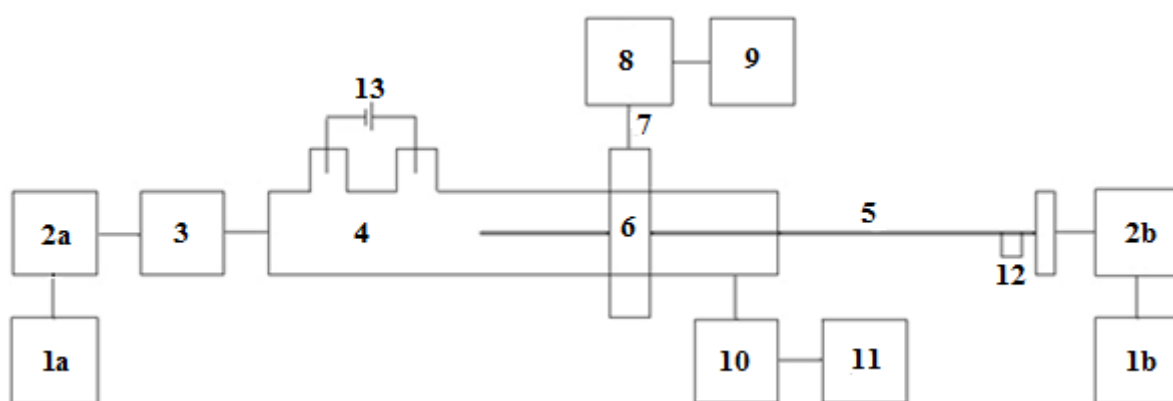
$$N_{v,rel} = \frac{I_{v'v''}}{v^4 \cdot A(v'v'')}, \quad (20)$$

kde $I_{v'v''}$ je intenzita vibračního pásu, v' a v'' jsou vibrační kvantová čísla horního, resp. dolního stavu, $A(v'v'')$ je pravděpodobnost přechodu a v je vlnočet pásu (zpravidla se užívá vlnočet hrany pásu) [13].

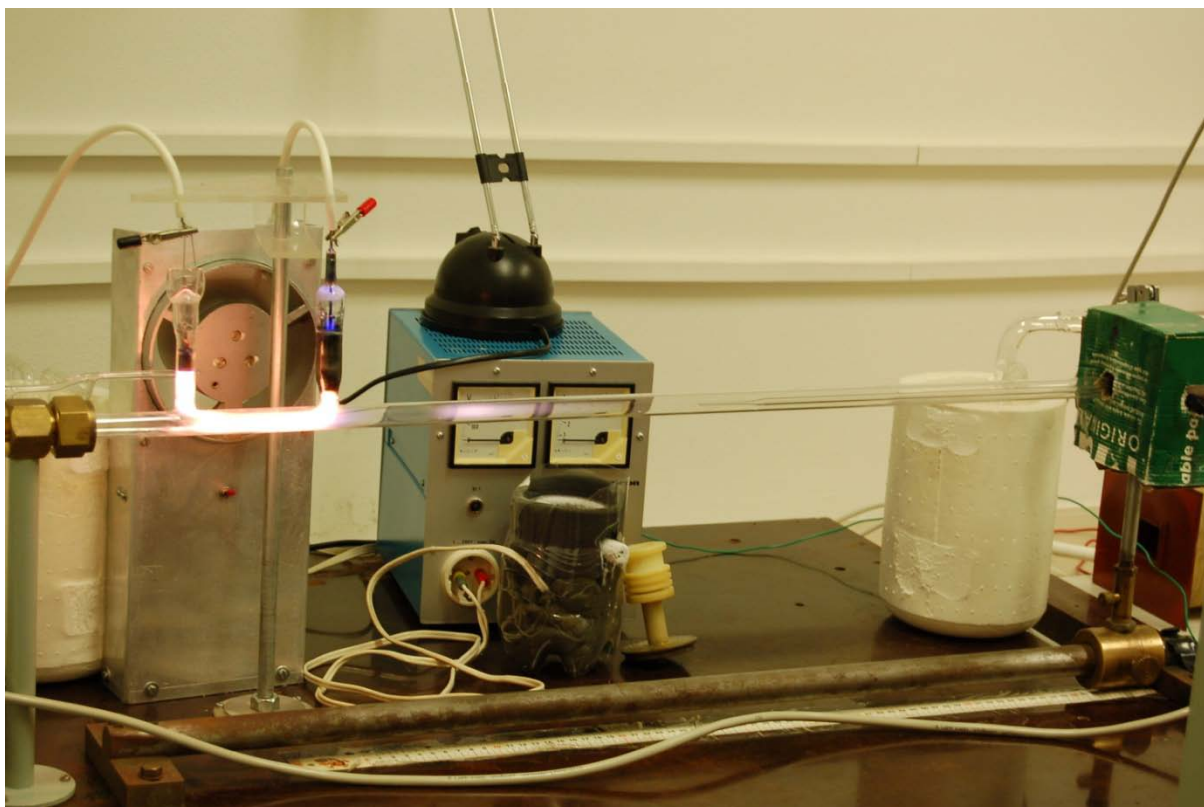
3 EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

3.1 Schéma experimentálního zařízení

Zařízení, které bylo pro experiment použito, využívalo stejnosměrný doutnavý výboj za sníženého tlaku. Veškeré naměřené výsledky byly získány pomocí optické emisní spektroskopie v proudícím režimu. Při využití proudícího režimu je plazma z aktivního výboje průběžně odčerpáváno a vzdálenost od konce aktivního výboje tak odpovídá času v dohasínání. Výhodou využití proudícího režimu je fakt, že jsme schopni snáze pozorovat pomalejší procesy s časovým rozlišením v řádu milisekund. To je vhodné zejména pro studium kinetiky těžkých částic, tedy atomů a molekul. Toho by při statickém režimu, kdy je výboj zapalován periodicky a měří se skutečné časové průběhy, nebylo možno dosáhnout.



Obrázek 4: Schéma aparatury: 1a – tlaková láhev s kapalným dusíkem 6.0, 1b – tlaková láhev s kapalným dusíkem 5.0, 2a – regulátor hmotnostního průtoku (průtok 2000 ml/min), 2b – regulátor hmotnostního průtoku (průtok 7,5 ml/min), 3 – katalyzátor Oxiclear, 4 – výbojová trubice z křemenného skla QUARTZ, 5 – trubice ze skla PYREX, 6 – posuvný jezdec, 7 – optický kabel, 8 – spektrometr, 9 – PC, 10 – vymrazovací nádoba s kapalným dusíkem, 11 – rotační olejová vývěva, 12 – nádoba se vzorkem, 13 – zdroj napětí



Obrázek 5: Fotografie aparatury, na které byl experiment uskutečněn

3.1.1 Výbojová trubice

Výbojová trubice o délce 970 mm a vnitřním průměru 13 mm byla vyrobena z křemenného skla QUARTZ. Z důvodu omezení odprašování materiálu elektrod do výboje byly v bočních ramenech výbojové trubice umístěny duté molybdenové elektrody, které byly od sebe navzájem vzdáleny 140 mm. Délka trubice pro studium dohasínajícího plazmatu byla 600 mm. Uvnitř výbojové trubice byla umístěna tenká trubička z pyrexového skla, přes níž byla dávkována rtuť do prostoru dohasínání.

Měření byla provedena při pokojové teplotě (300 K) a s chlazením stěny výbojové trubice (77 K) s různým nastavením hodnoty tlaku (1000 Pa, 1015 Pa, 1020 Pa, 1050 Pa a 1945 Pa). Při chlazení stěny výbojové trubice byl použit nástavec pro chlazení, který byl vyroben z tepelně izolovaného mosazného pouzdra, do něhož byl naléván kapalný dusík. Kapalný dusík se žhavením odporového drátku, jenž byl umístěn v mosazném pouzdru, rychleji odpařoval a tím bylo zaručeno efektivní chlazení snímaného okolí bodu při měření emisního spektra. Napětí přiváděné z vysokonapěťového zdroje bylo udržováno na hodnotě 1352 V a proud se pohyboval kolem 100 až 200 mA.

Pomocí optického emisního spektrometru Jobin Yvon TRIAX 550 bylo měřeno emisní spektrum v rozsahu 320 až 780 nm a také čára rtuti na konstantní vlnové délce 254 nm ve spektru prvního řádu a 508 nm ve spektru druhého řádu. Záření přiváděné do spektrometru zajišťoval optický kabel zhotovený z křemenného skla. Vstup vlákna byl optimalizován v jezdcí posuvném podél výbojové trubice, který se pohyboval po celé její délce. Poloha jezdce vzhledem ke konci výbojové trubice aktivního výboje odpovídala času v dohasínání.

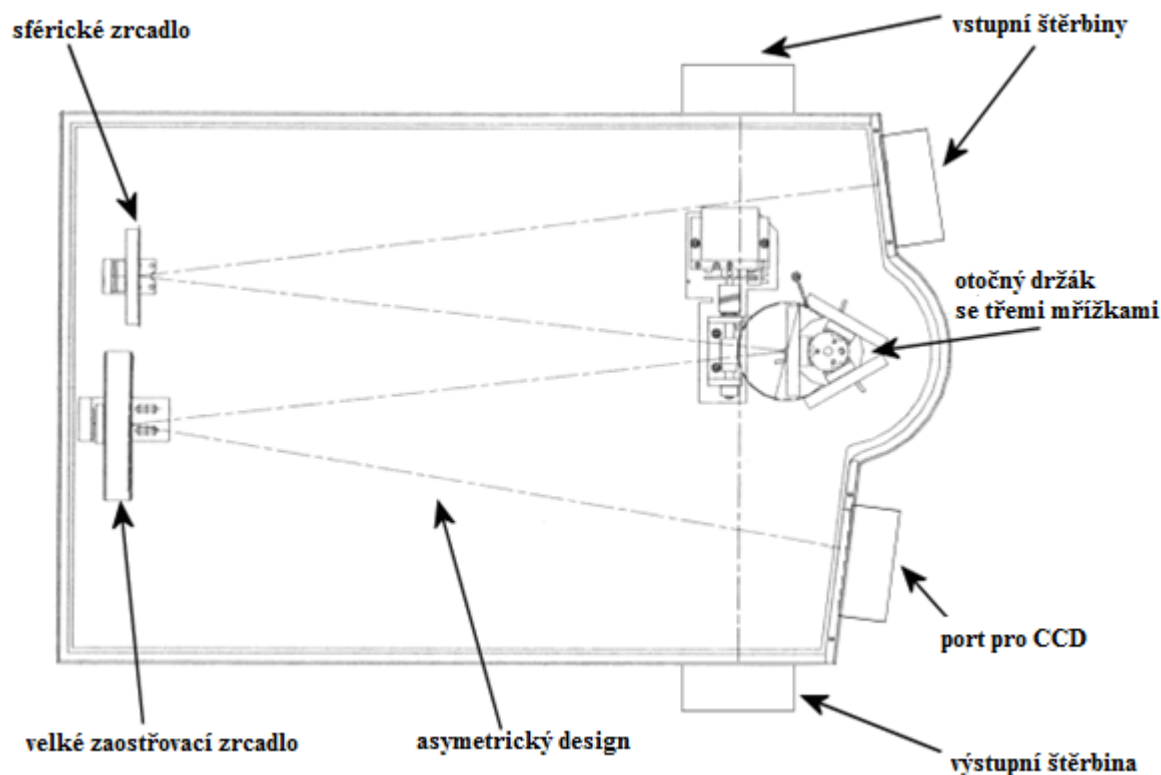
3.1.2 Čerpací systém

Výbojová trubice byla kontinuálně čerpána rotační olejovou vývěvou. Mezi výbojovou trubicí a olejovou vývěvou byla umístěna vymrazovací nádoba s kapalným dusíkem. Tím se minimalizoval zpětný proud olejových par, což zaručovalo dostatečnou čistotu plynu během celého experimentu. Vývěvu bylo možné uzavírat kulovým ventilem, tím bylo možné omezit difúzi nečistot při odstavení aparatury. Kulový ventil sloužil i k regulaci tlaku v aparatuře.

3.1.3 Optický spektrometr

Pomocí optického kabelu, který byl zpevněn kovovou spirálou, bylo světlo přivedeno do spektrometru Jobin Yvon TRIAX 550. Ve spektrometru procházel světelný tok přes vstupní štěrbinu, která zajišťovala rozlišovací schopnost přístroje, a poté byl světelný tok rozkládán na jedné ze třech mřížek umístěných na kruhovém držáku. Rozložené světlo bylo snímáno pomocí CCD detektoru s rozlišením 1024×256 bodů, který byl chlazen kapalným dusíkem, abychom potlačili elektronický šum.

Základní charakteristiky spektrometru Jobin Yvon TRIAX 550 jsou uvedeny v tabulce 3.



Obrázek 6: Schéma optického spektrometru Jobin Yvon TRIAX 550 [16]

Tabulka 3. Základní charakteristiky spektrometru Jobin Yvon TRIAX 550 [17]

ohnisková vzdálenost	0,55 mm
světelnost	f/6,4
vstupní štěrbina	0 až 2 mm
velikost mřížky	76×76 mm
hustota čar mřížky	300 čar/mm, 1200 čar/mm, 3600 čar/mm
rovina snímku	30×12 mm (šířka×výška)

Tabulka 4. Nastavení spektrometru při snímání přehledového spektra od 320 do 780 nm

hustota čar mřížky	300 čar/mm
vstupní štěrbina	0,03 mm
integrační doba	2 s, 5 s, 10 s, 20 s, 30 s

Tabulka 5. Nastavení spektrometru při snímání spektra na vlnové délce 254 nm

hustota čar mřížky	3600 čar/mm
vstupní štěrbina	0,01 mm, 0,03 mm
integrační doba	5 s, 10 s, 60 s

3.1.4 Použité přístroje a plyny

a) Specifikace použitých přístrojů

zařízení	výrobce	typ
zdroj	vlastní výroba ve spolupráci s ÚFP AV ČR Praha	
spektrometr	Jobin Yvon	TRIAX 550
detektor	Hamamatsu	CCD detektor chlazený LN ₂ 1024×256 pixel
vývěva	Lavat	rotační olejová vývěva RV05
regulátor hmotnostního průtoku	Bronkhorst	200C-FA-22-V 7,5 ml/min
regulátor hmotnostního průtoku	Bronkhorst	200C-FA-22-V 2000 ml/min
tlakoměr	Leybold	CRT 90
katalyzátor	Labclear	DGP-125-R2 Oxiclear

b) Použité plyny a jejich čistota

	dusík 5.0		dusík 6.0
N ₂	min. 99,999 %	N ₂	min. 99,999 9 %
O ₂	max. 2,0 ppm	O ₂	max. 0,3 ppm
H ₂ O	max. 3,0 ppm	H ₂ O	max. 0,5 ppm
C _n H _n	max. 0,1 ppm	C _n H _n	max. 0,1 ppm
Ar	max. 5,0 ppm	CO	max. 0,1 ppm
CO ₂	max. 0,2 ppm	CO ₂	max. 0,1 ppm

3.2 Vyhodnocení získaných dat

Spektra byla snímána v různých vzdálenostech od konce aktivního výboje. Poněvadž bylo měření uskutečněno v proudícím režimu, odečtená vzdálenost na měřidle umístěném pod výbojovou trubicí v místě vstupu optického kabelu od konce aktivního výboje byla přepočítána na časovou závislost.

Intenzity naměřených spektrálních systémů byly u přehledových spekter odečteny z hlavy jednotlivých píků a u spekter měřených při konstantní vlnové délce 254 nm a 508 nm jako integrál plochy pod křivkou spektrálního píku rtuti.

Celková nejistota měření byla reálně odhadnuta v rozmezí 10-15 % a jsou do ní zahrnuty vlivy související s vlastním měřením, jako je stabilita výboje, nastavení tlaku, nastavení proudu a možná přítomnost dalších látek, které se mohly dostat do prostoru výbojové trubice.

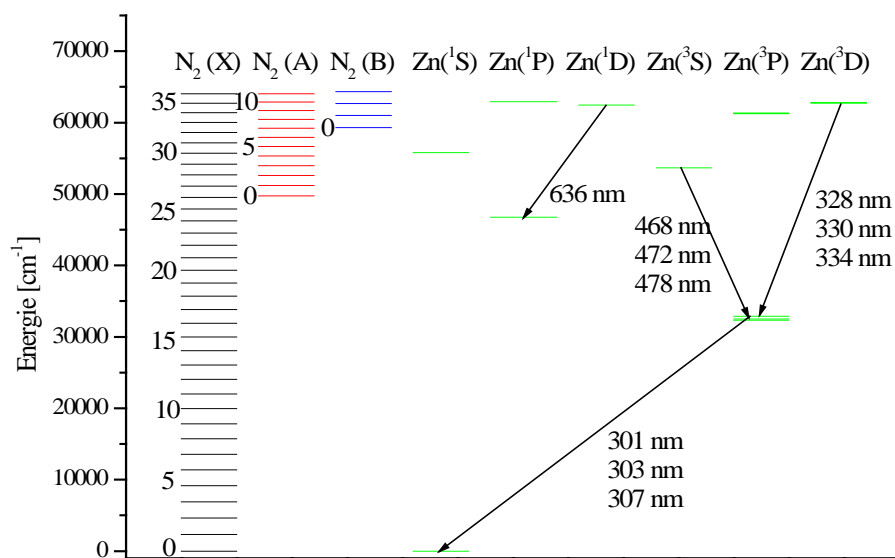
3.3 Prvky vhodné k zavádění do plazmatu

Do plazmatu je vhodné zavádět takové prvky, jejichž energiové hladiny jsou blízké hladinám energiového stavu molekuly dusíku. Pomocí spektrální databáze NIST [18] byly vybrány dva ukázkové prvky (zinek a rtuť), které jsou vhodné k zavádění do dusíkového plazmatu. V grafech na obrázcích 7 a 8 jsou znázorněny energiové hladiny a příslušné vlnové délky odpovídající přechodům jednotlivých spektrálních systémů.

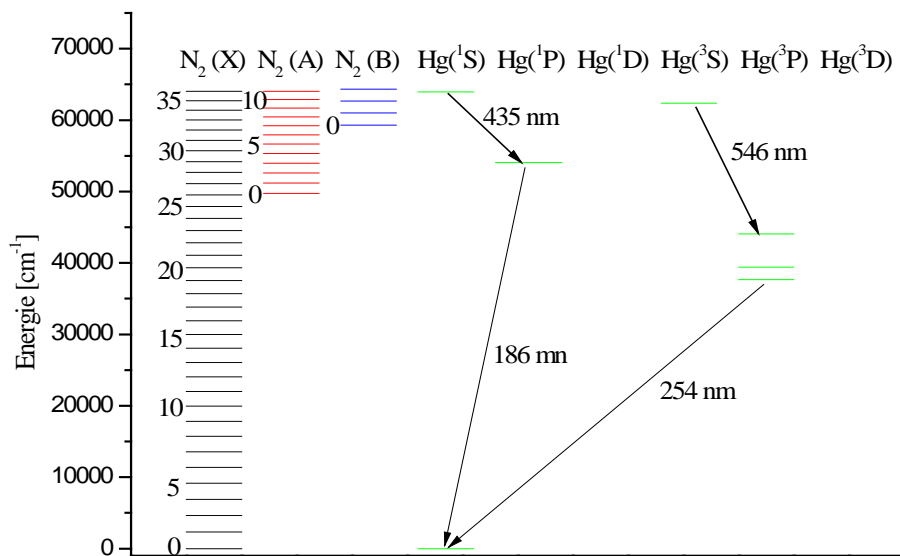
U atomárního zinku by bylo možné ve spektru zaznamenat spektrální přechody odpovídající vlnovým délkám 301 nm, 303 nm, 307 nm, 328 nm, 330 nm 334 nm a 468 nm, 472 nm a 478 nm vyznačené v grafu na obrázku 7. Spektrální přechod ¹D-¹P na vlnové délce 636 nm by podle mého názoru mohl splývat s molekulovým spektrem dusíku prvního pozitivního systému dusíku. Studium dohasínajícího plazmatu s příměsí zinku jsem se zabývala v mé bakalářské práci s názvem „Optická emisní spektroskopie dohasínajícího dusíkového plazmatu se stopovou příměsí kovů“ [19].

U spektra rtuti, zobrazeného na obrázku 8 jsme ve spektru zaznamenali spektrální čáru na vlnové délce 254 nm. Spektrální přechod ¹P-¹S nebyl vidět, jelikož byly použity mřížky, které nebyly schopny vlnovou délku zaznamenat.

Do plazmatu se prvky mohou zavádět v kapalném i pevném stavu. Prvky pevného skupenství, jako je například zinek se mohou zavádět do plazmatu odpařováním, kdy je zkoumaný prvek zahříván a jeho páry vstupují do plazmatu. U kapalných vzorků (například u rtuti) se do plazmatu dostávají páry kapaliny.



Obrázek 7: Energiové hladiny dusíku a zinku s vyznačenými vlnovými délkami spektrálních přechodů



Obrázek 8: Energiové hladiny dusíku a rtuti s vyznačenými vlnovými délkami spektrálních přechodů

3.4 Kinetika dohasínajícího dusíkového plazmatu

Po odstranění vnějšího zdroje začne plazma dohasínat a přechází do stavu termodynamické rovnováhy s okolím. V tomto momentu o něm můžeme hovořit jako o dohasínajícím plazmatu. Nejvýznamnějšími procesy probíhající na počátku dohasínání jsou rekombinace elektronů s ionty. Doba trvání těchto reakcí je závislá na podmínkách v plazmatu. V průběhu elektron-iontových rekombinací, ale i po jejich skončení probíhají reakce mezi těžkými částicemi. Reakce, které probíhají mezi těžkými částicemi, jsou následující – srážky elektronů s těžkými částicemi, srážky těžkých částic navzájem a srážky těžkých částic se stěnami reaktoru.

Srážky elektronů nejsou v dohasínajícím plazmatu nikterak významné, poněvadž doba trvání těchto srážek je ukončena řádově v několika milisekundách dohasínání, proto nemá smysl se jimi dále zabývat. Zajímavější jsou srážky probíhající mezi těžkými částicemi navzájem a srážky těžkých částic se stěnami reaktoru. Zásadou těchto srážek dochází k řadě reakcí. Jedná se především o rekombinace, vibračně-translační procesy, vibračně-vibrační procesy, pooling reakce, step-vise ionizace či indukované emise. Tyto procesy jsou ovlivňovány jednak koncentrací částic, jednak tlakem a úrovní jejich excitace ve výboji.

Pro snazší pochopení kinetiky dohasínajícího plazmatu je zapotřebí znalost procesů, které probíhají v čistém dusíku. Molekula dusíku má celou řadu energetických stavů. Zásadou toho, že tyto elektronové stavy obsahují řadu vibračních a rotačních stavů, jsou molekulová spektra dusíku velmi komplikovaná. Dusík tvoří spoustu metastabilních stavů, mezi které patří také elektronově excitované stavy s velmi vysokou hodnotou energie. Po ukončení výboje je koncentrace elektronově excitovaných stavů velmi malá a energie je uchovávána ve vibračních stavech základního elektronového stavu. Kinetika dohasínání začíná vibračně-vibračními procesy, které probíhají v základním stavu a postupně jsou obsazovány vyšší hladiny, které obsazeny nebyly. Tím vznikne molekula dusíku s vysokou hodnotou excitace. Při pooling reakcích, které po vibračně-vibračních procesech začnou probíhat, dojde k vytvoření dalších, tentokrát již elektronově excitovaných stavů. Tyto reakce mohou vést až k tvorbě molekulárního iontu, který je podmínkou existence jevu pink afterglow. Takto vzniklý molekulový iont může být dále excitován srážkami s excitovaným dusíkem v základním stavu.

4 VÝSLEDKY A DISKUSE

Tato kapitola je logicky rozčleněna na několik částí. Nejprve bude věnována pozornost dohasínání čistého dusíkového plazmatu, které poslouží jako reference, poté se budeme zabývat studiem dohasínajícího dusíkového plazmatu s příměsí par rtuti a nakonec se zaměříme na studium vlivů teploty stěny výbojové trubice a tlaku na procesy v dohasínání.

Kromě výše zmíněného se zaměříme na studium intenzity spektrálních čar rtuti v prvním i druhém řádu spektra a pokusíme se o popsání kinetických jevů, které je možné pozorovat během experimentu vlivem nastavení různých experimentálních podmínek.

Veškeré naměřené výsledky byly získány pomocí optické emisní spektroskopie. Byla proměřena spektra jak v oblasti aktivního výboje, tj. mezi anodou a katodou, tak i dohasínajícího plazmatu. Těmito měřeními bylo získáno obrovské množství dat. Jelikož úplné zpracování experimentálních dat a zejména pak jejich interpretace přesahuje svým rozsahem i náročností rámec diplomové práce, byly vybrány pouze některé spektrální přechody jednotlivých systémů, které jsou zpracovány a okomentovány v následujících kapitolách. Ostatní spektrální přechody vykazují obdobný průběh, a proto nebyly do diplomové práce zahrnuty. Pro plné pochopení mechanismů dohasínání je ale bude nutné zahrnout v dalším zpracování výsledků.

V tabulce 6 jsou vybrané jednotlivé přechody z pozorovaných spektrálních systémů, které byly zvoleny pro prezentaci v této diplomové práci.

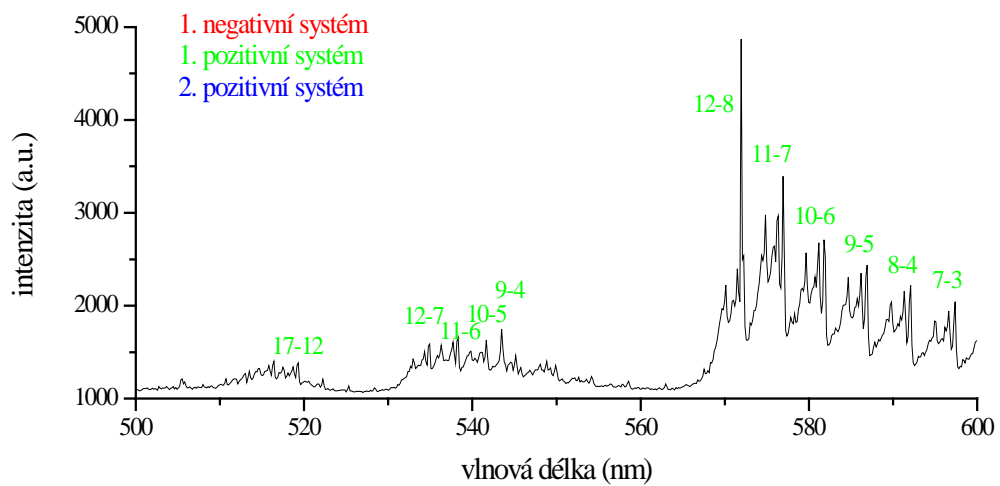
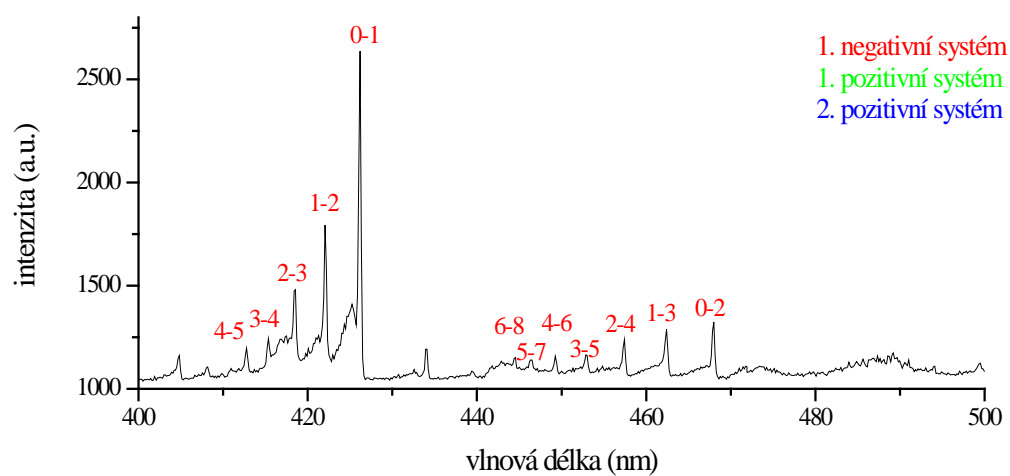
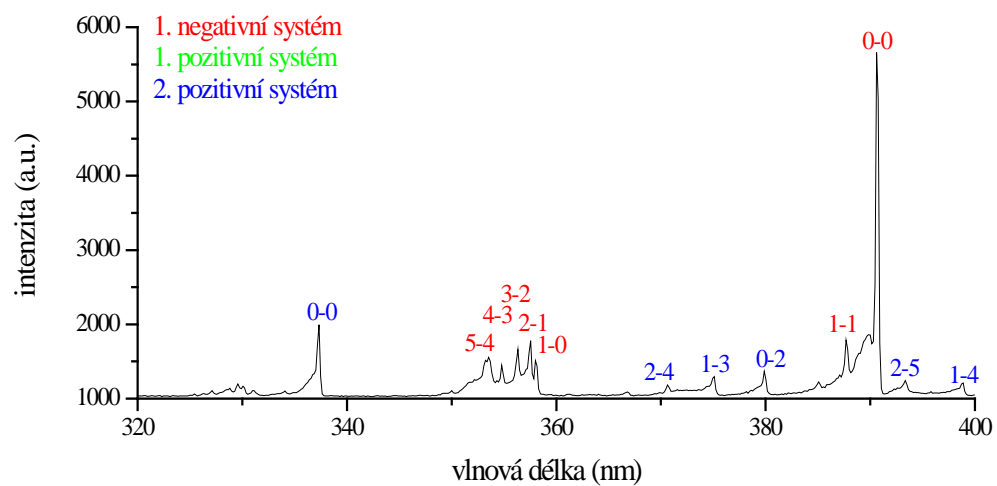
Tabulka 6. Přehled vybraných spektrálních přechodů

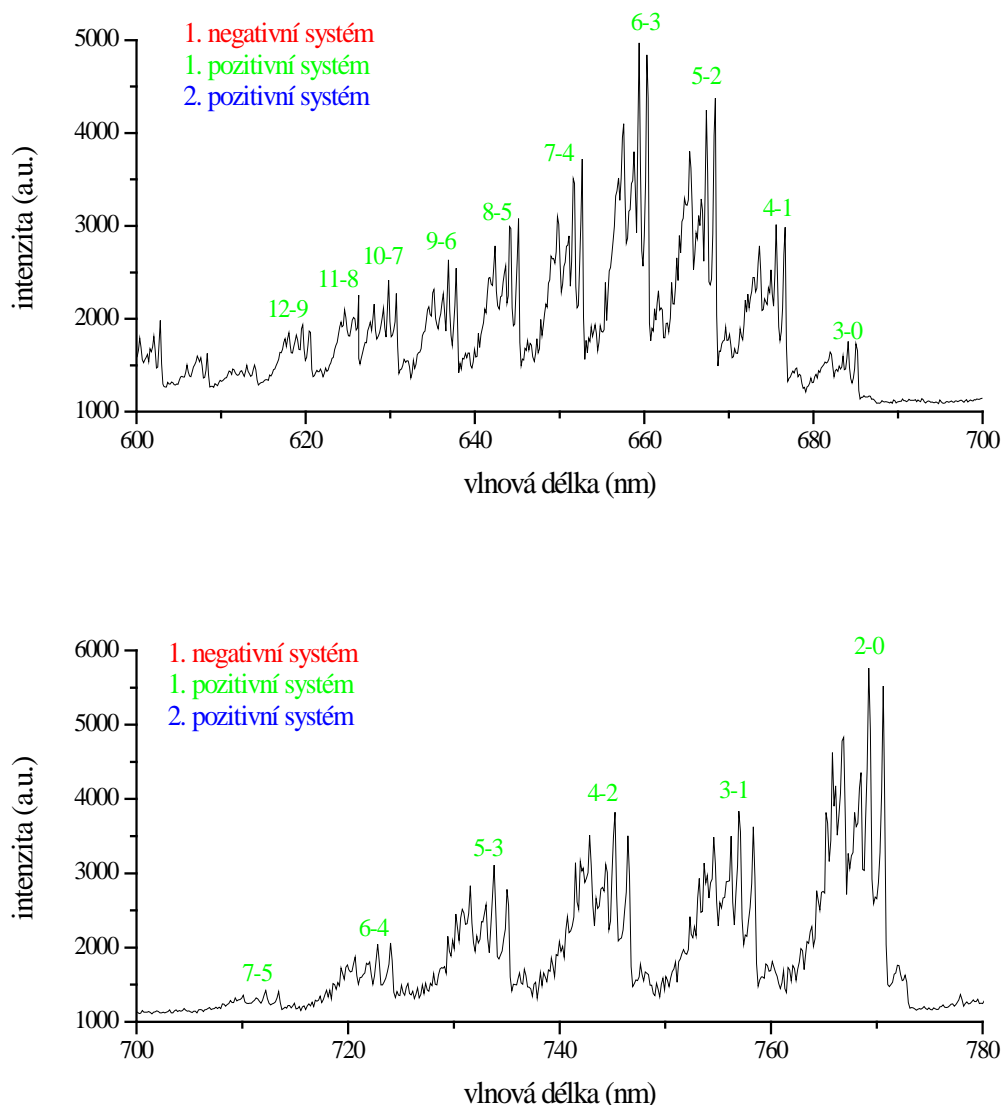
spektrální systém	vybraný přechod
NO ^β	0-9
první pozitivní	17-12, 11-7, 2-0
druhý pozitivní	0-0
první negativní	0-0, 0-2

4.1 Identifikace optického emisního spektra čistého dusíku

Optická emisní spektra čistého dusíku byla měřena v rozsahu vlnových délek 320-780 nm při teplotě stěny 300 K s mřížkou 300 vrypů/mm. Ve spektrech byly identifikovány jednotlivé spektrální systémy dusíku, které jsou znázorněny na obrázku 9. Jedná se o první pozitivní systém $N_2(B^3\Pi_g) \rightarrow N_2(A^3\Sigma_u^+)$ v rozsahu vlnových délek 500 až 780 nm, druhý pozitivní systém $N_2(C^3\Pi_u) \rightarrow N_2(B^3\Pi_g)$ v rozsahu vlnových délek 320 až 450 nm, první negativní systém $N_2^+(B^2\Sigma_g^+) \rightarrow N_2^+(X^2\Sigma_u^+)$ v rozsahu vlnových délek 320 až 470 nm a díky vysoké čistotě použitých plynů velmi málo intenzivní NO^β systém $NO(B^2\Pi) \rightarrow NO(X^2\Pi)$ v rozsahu vlnových délek okolo 380 nm.

Během dohasínání výboj v čistém dusíku vykazoval charakteristický průběh intenzit emitovaného záření s výrazným maximem v podobě tzv. pink afterglow [21]. Přítomnost tohoto jevu je ovlivněna nejrozličnějšími příměsemi, ale také podmínkami samotného výboje.





Obrázek 9: Ukázka identifikace optického emisního spektra dusíkového plazmatu (měřeno při tlaku 1050 Pa a čase dohasínání 20,6 ms)

4.1.1 Studium intenzity spektrálních čar přehledových spekter čistého dusíkového plazmatu

Bylo provedeno referenční měření čistého dusíku neobohaceného o páry rtuti. Dusík byl do dohasínajícího výboje dávkován přes pyrexovou trubičku umístěnou uvnitř výbojové trubice a jednotlivá spektra byla snímána v různých vzdálenostech od aktivního výboje, těmto vzdálenostem odpovídal i příslušný čas dohasínání. V tabulce 7 jsou uvedeny vzdálenosti, ve kterých bylo provedeno měření a jím odpovídající časy dohasínání.

Tabulka 7. Vzdálenosti od aktivního výboje a jím odpovídající časy dohasínání

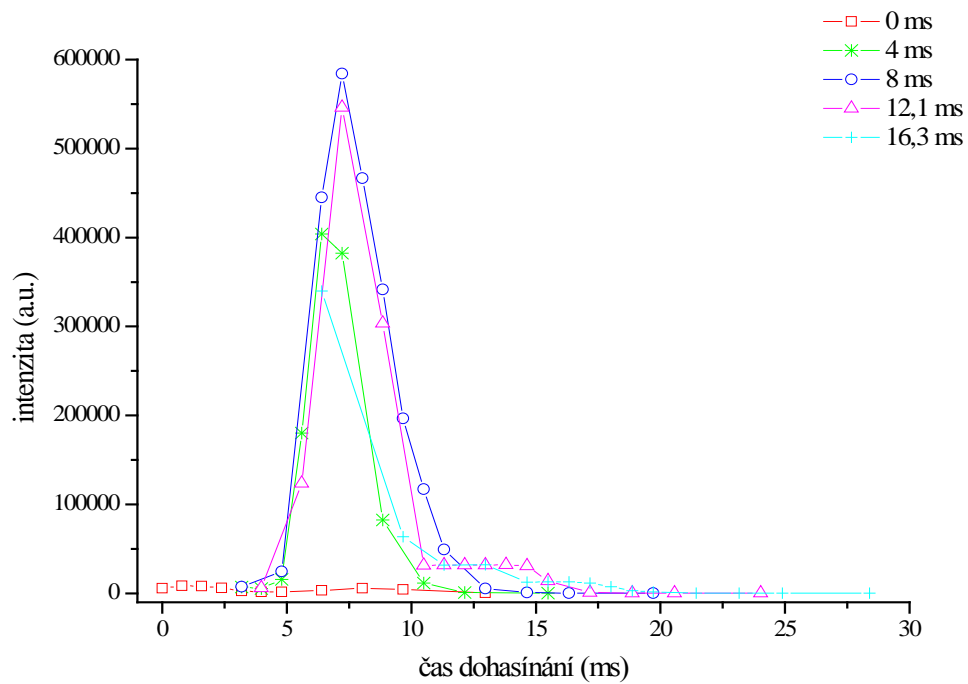
vzdálenost (cm)	čas dohasínání (ms)	vzdálenost (cm)	čas dohasínání (ms)
0	0	25	20,6
5	4	30	24,9
10	8	35	29,3
15	12,1	40	33,8
20	16,3	45	38,3

Jelikož závislost intenzity na čase dohasínání má ve všech vyhodnocených spektrálních systémech shodný průběh, byly vybrány pouze ukázkové příklady spektrálních systémů. Jedná se o první negativní spektrální systém dusíku s přechodem 0-0 a spektrální systém NO^β. Závislosti vybraných přechodů zbylých spektrálních systémů, které byly vyhodnoceny, jsou uvedeny v příloze.

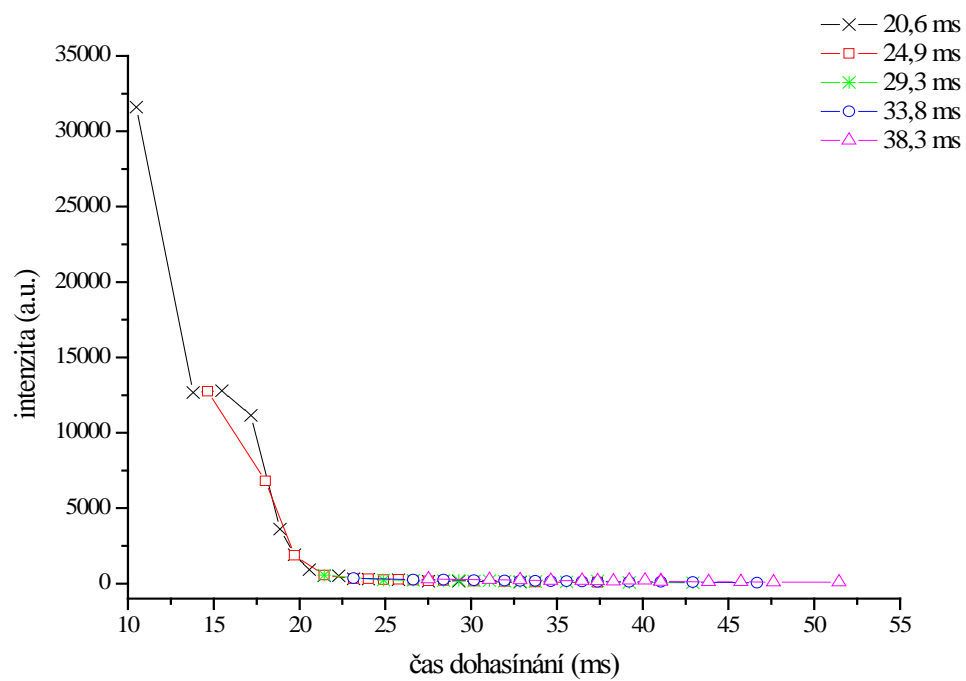
V grafu na obrázku 10, na němž je znázorněn průběh intenzity pásu 0-0 prvního negativního systému dusíku, je vidět, že intenzita, ve vzdálenostech poblíž aktivního výboje, tedy vzdálenostech odpovídajícím časům dohasínání okolo 5 ms, vzrůstá. Jakmile je dosažena hodnota maximální intenzity, sledujeme její pokles. Tento pokles je patrný v grafu na obrázku 11, kde již kolem 20 ms je intenzita téměř konstantní.

Menší hodnoty intenzity lze vidět u systému NO^β, který je znázorněn na obrázcích 12 a 13. Ve vzdálenostech poblíž aktivního výboje, čili vzdálenostech odpovídajících časům dohasínání 0 ms, 4 ms, 8 ms a 12,1 ms, pozorujeme růst hodnoty intenzity i přesto, že jejího maxima je dosaženo již při kratších časech dohasínání. Po dosažení maximální hodnoty intenzity, sledujeme její pokles. Tento slabý pokles je patrný v grafu na obrázku 13, kde již kolem 20 ms je intenzita téměř konstantní.

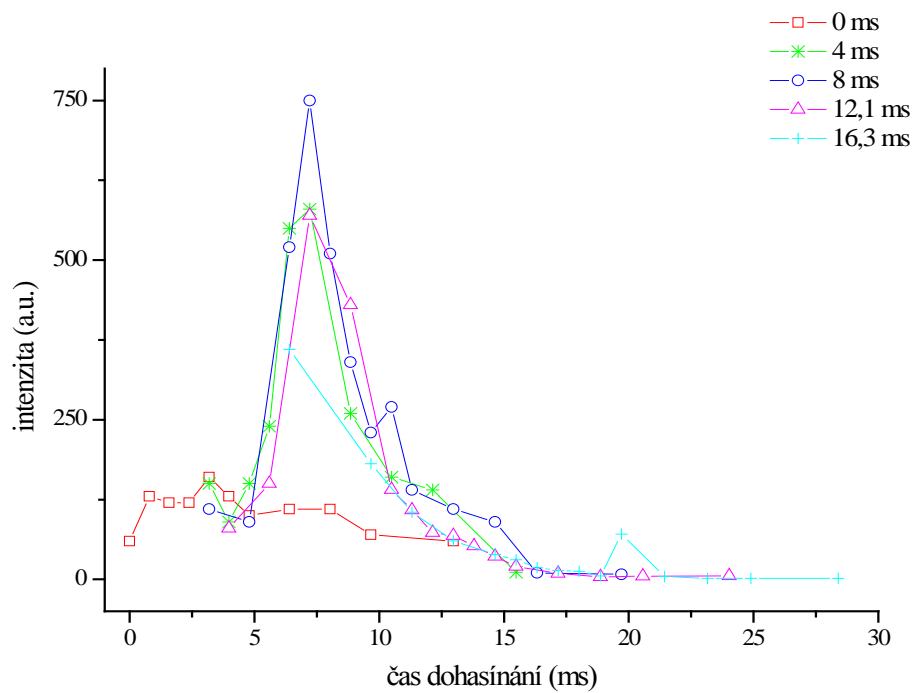
Můžeme tedy konstatovat, že přídavek méně čistého dusíku pohybující se v množství pod 1 % nemá prakticky žádný vliv na procesy probíhající v dusíkovém plazmatu.



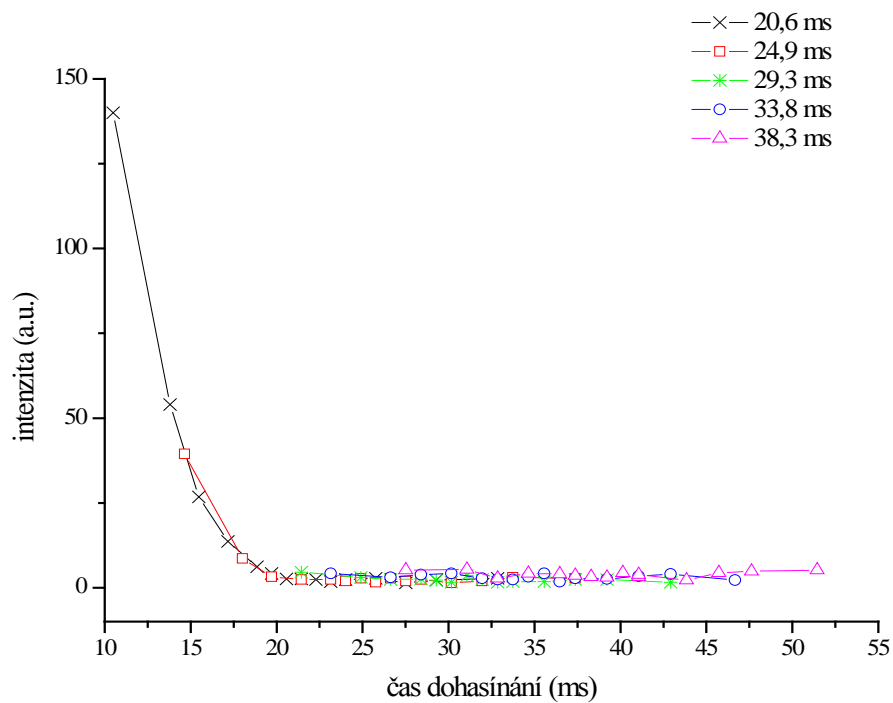
Obrázek 10: Závislost intenzity pásu 0-0 prvního negativního systému dusíku na čase dohasínání



Obrázek 11: Závislost intenzity pásu 0-0 prvního negativního systému dusíku na čase dohasínání



Obrázek 12: Závislost intenzity spektrálního systému NO^β na čase dohasínání

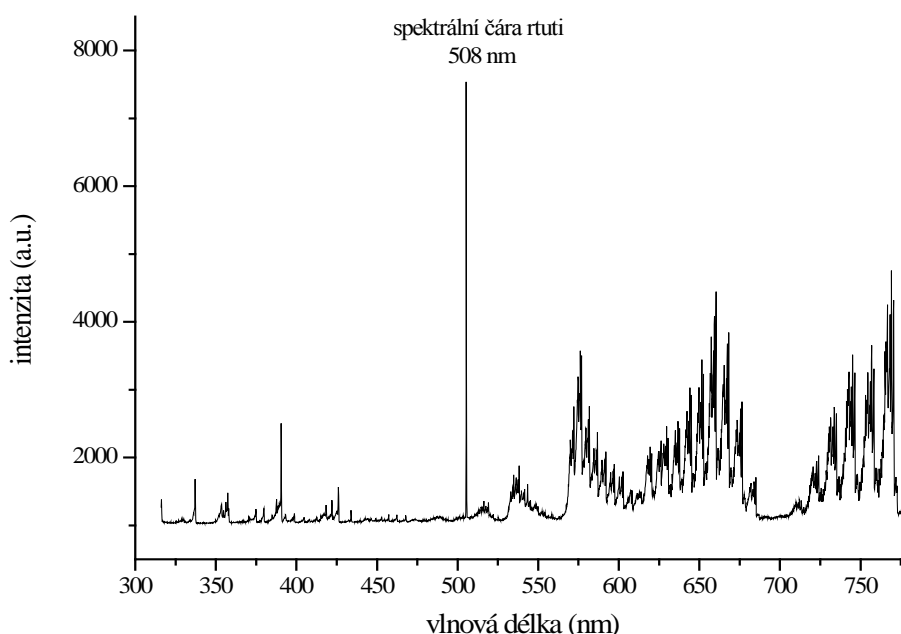


Obrázek 13: Závislost intenzity spektrálního systému NO^β na čase dohasínání

4.2 Vliv příměsi rtuti na dohasínající dusíkové plazma

Bylo měřeno optické emisní spektrum dusíku s parami rtuti. Rtuť byla do prostoru dohasínání dávkována pomocí trubičky z pyrexového skla, která byla zasunuta uvnitř výbojové trubice. Spektra byla snímána v různých vzdálenostech od aktivního výboje a těmto vzdálenostem odpovídal příslušný čas dohasínání. Optický emisní spektrometr snímal spektra v rozsahu vlnových délek 320-780 nm a při konstantní vlnové délce 254 nm.

Na obrázku 14 je ukázka změřeného spektra dusíku s příměsí par rtuti. Jelikož bylo měřeno spektrum v celém rozsahu vlnových délek, čára rtuti na vlnové délce 254 nm je zaznamenána ve spektru druhého řádu.



Obrázek 14: Ukázka optického emisního spektra dusíkového plazmatu s příměsí rtuti (měřeno při tlaku 1000 Pa a času dohasínání 19,6 ms)

4.2.1 Studium intenzity spektrální čáry rtuti ve spektru prvního řádu

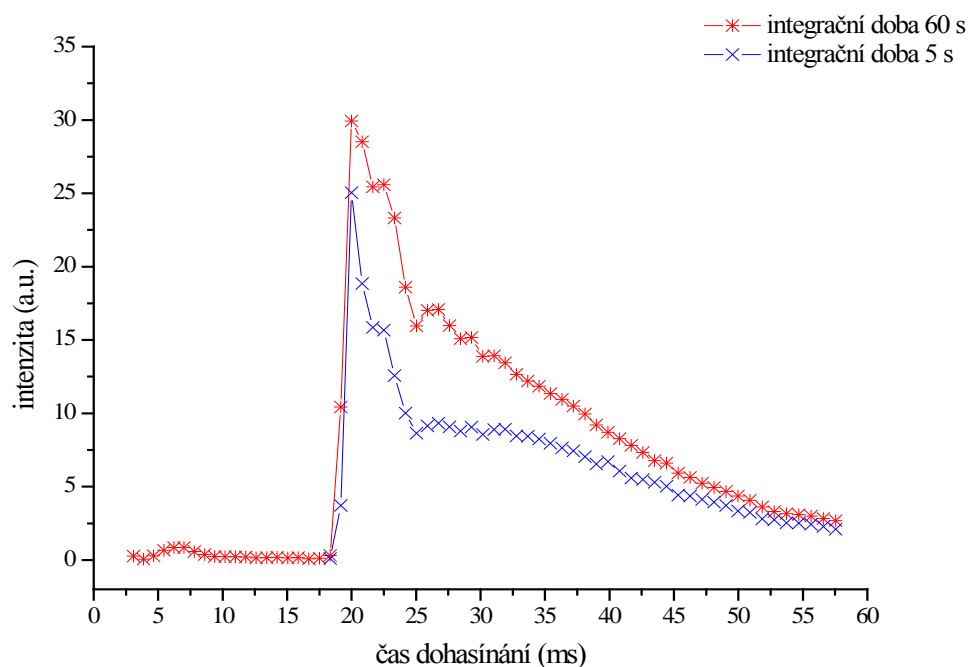
Toto měření bylo provedeno s pevně nastavenou vlnovou délkou 254 nm, tato vlnová délka odpovídala vlnové délce, kde byl identifikován pík rtuti. Pomocí optického emisního spektrometru byla zaznamenávána optická emisní spektra v rozsahu 248-260 nm s nastavenou mřížkou 3600 vrypů/mm a s odlišnou integrační dobou snímání spektra. Integrační doba byla vždy přepočítávána na 1 s a to z důvodu, abychom mohli srovnat absolutní hodnoty intenzity.

4.2.1.1 Studium spektrální čáry rtuti s různým nastavením integrační doby snímání spektra

Byla provedena dvě měření s různou dobou snímání spektra. První měření bylo uskutečněno s integrační dobou 60 s a při druhém měření byla integrační doba snížena na 5 s. Rtuť byla do prostoru výboje dávkována přes pyrexovou trubičku umístěnou ve vzdálenosti 25 cm od aktivního výboje, což odpovídalo času dohasínání 20 ms.

Z grafu na obrázku 15 je patrné, že průběh intenzity záření spektrální čáry rtuti vykazuje maximum okolo 20 ms, což odpovídá přibližně vzdálenosti 25 cm od aktivního výboje, tj. vzdálenosti, ve které byla dávkována do prostoru výboje rtuť. Se vzrůstajícím časem dohasínání pozorujeme mírný pokles intenzity u obou měření. Tento pokles je pravděpodobně způsoben tím, že v místě dávkování par rtuti je maximální koncentrace prekursorů, které rtuť excitují. Se zvětšujícím se časem dohasínání koncentrace prekursorů klesá, jelikož předávají svoji energii rtuti, která ji vyzáří.

Toto provedené měření je celkem dobře reprodukovatelné, poněvadž bylo provedeno s odstupem několika dní.



Obrázek 15: Závislost intenzity na čase dohasínání dusíkového plazmatu s příměsí rtuti při různých integračních dobách snímání spektra

4.2.1.2 Studium spektrální čáry rtuti v závislosti na poloze pyrexové trubičky umístěné uvnitř výbojové trubice

Pyrexová trubička, přes niž proudily páry rtuti, byla umístěna v různých vzdálenostech od aktivního výboje a těmto vzdálenostem odpovídal příslušný čas dohasínání. V tabulce 8 jsou uvedeny polohy, ve kterých bylo provedeno měření a jím odpovídající časy dohasínání.

Tabulka 8. Vzdálenosti od aktivního výboje a jím odpovídající časy dohasínání

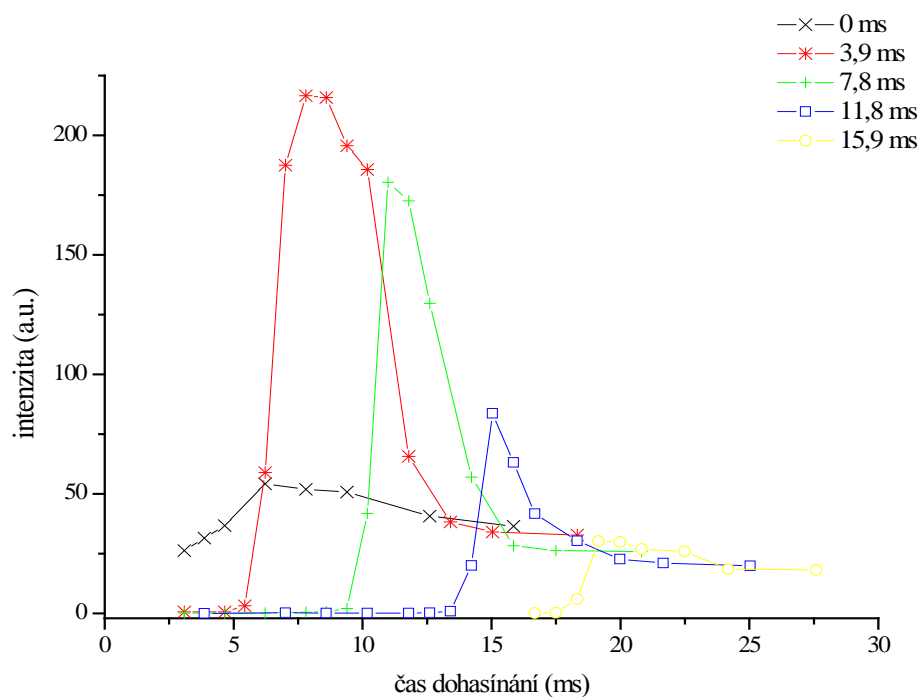
vzdálenost (cm)	čas dohasínání (ms)	vzdálenost (cm)	čas dohasínání (ms)
0	0	25	20
5	3,9	30	24,2
10	7,8	35	28,4
15	11,8	40	32,8
20	15,9	45	37,2

Poté byla pyrexová trubička posunuta doprostřed aktivního výboje a bylo proměřeno spektrum po celé délce výbojové trubice. Stejným způsobem bylo provedeno i měření, při kterém byla pyrexová trubička zasunuta pod katodu.

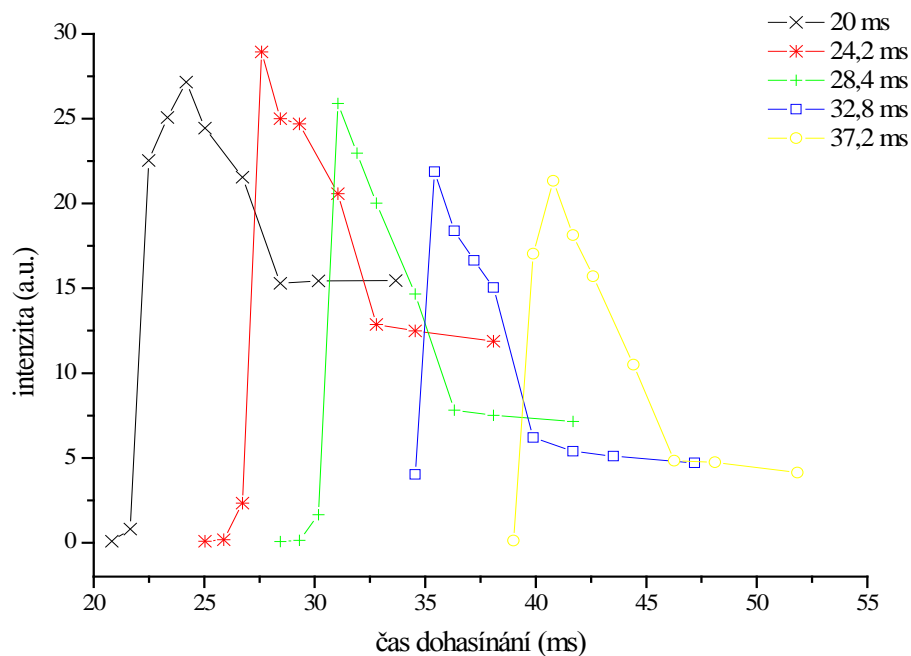
V grafech na obrázcích 16 a 17 je znázorněna závislost intenzity spektrální čáry rtuti na čase dohasínání. Maximální intenzita vyzařování rtuti v jednotlivých polohách snímání spektra se posouvá ke vzdálenějším hodnotám časů dohasínání. To je dáno procesem difuze, která probíhá proti proudu toku plynu. Se vzrůstající vzdáleností měření okolních bodů je vidět mírný pokles intenzity. Tento pokles pravděpodobně souvisí s průběhem populací ve stavu $N_2(X, v = 18)$, který je prekurzorem pro $rtuť$.

V grafu na obrázku 18 je zachycena závislost maximální intenzity vyzařování spektrální čáry rtuti na čase dohasínání, v němž byla $rtuť$ vnášena. Z grafu je patrné, že intenzita dosahuje maxima okolo 5 ms a poté klesá. Tento pokles intenzity je dán úbytkem koncentrace metastabilních stavů dusíku, které $rtuť$ excitují. Malá intenzita při vnášení rtuti na samotný počátek dohasínání je způsobena malou koncentrací dusíkových metastabilů [20].

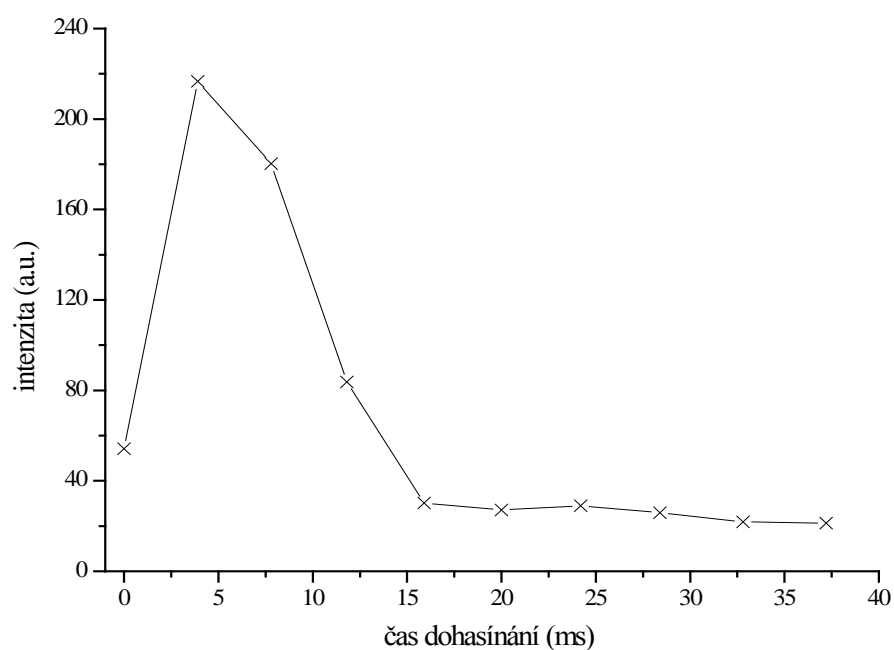
Intenzity čáry rtuti s pyrexovou trubičkou umístěnou uprostřed aktivního výboje, což odpovídá času dohasínání -3,8 ms a pod elektrodou s časem dohasínání -0,8 ms, jak je patrné z grafu na obrázku 19, mají téměř shodný průběh, ovšem maximální intenzita je posunuta k vyšším časům dohasínání, okolo 10 ms. Páry rtuti dávkované přímo do aktivního výboje pravděpodobně mění jeho parametry, čili rozdělení populací na jeho koncentraci, a proto se maximální hodnota intenzity posunuje k času okolo 10 ms. Poté nastává mírný pokles intenzity.



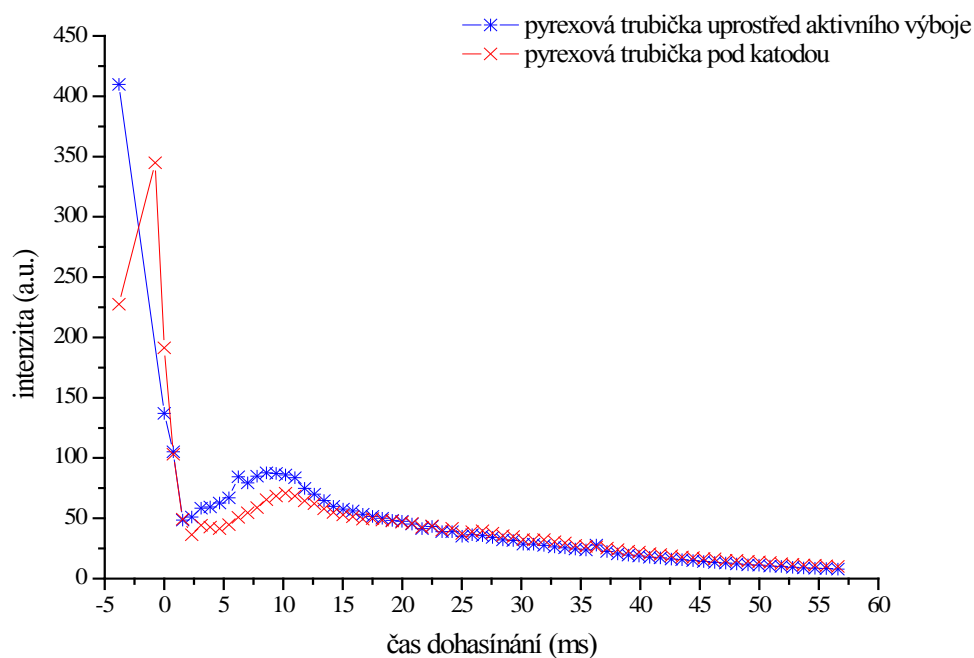
Obrázek 16: Závislost intenzity spektrální čáry rtuti na čase dohasínání dusíkového plazmatu s příměsí rtuti při různých vzdálenostech od aktivního výboje



Obrázek 17: Závislost intenzity spektrální čáry rtuti na čase dohasínání dusíkového plazmatu s příměsí rtuti při různých vzdálenostech od aktivního výboje



Obrázek 18: Závislost maximální intenzity vyzařování spektrální čáry rtuti na čase dohasínání



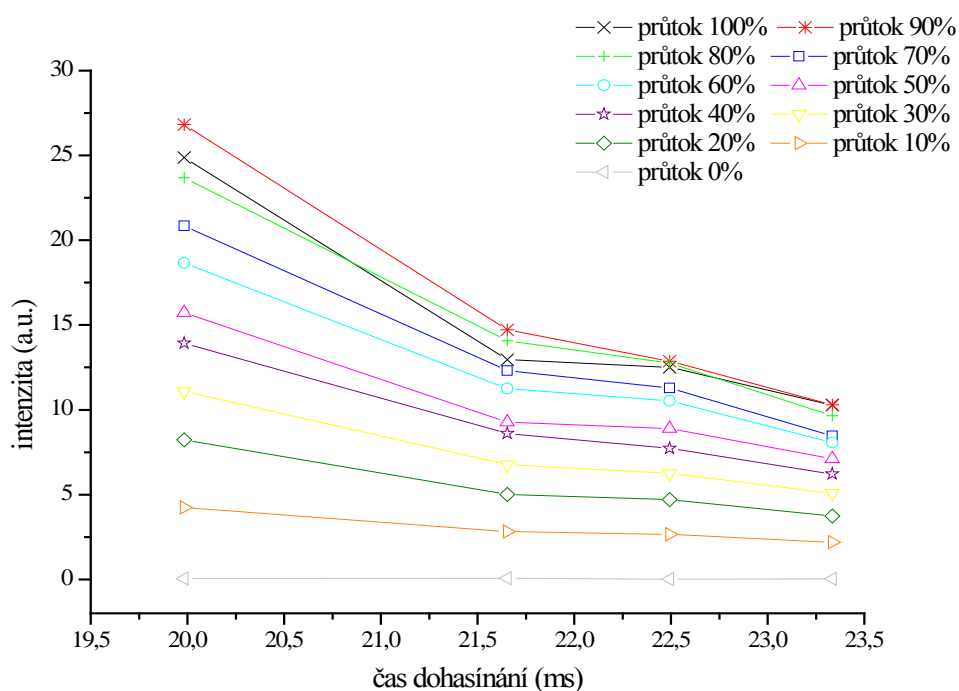
Obrázek 19: Závislost intenzity spektrální čáry rtuti na čase dohasínání dusíkového plazmatu s příměsí rtuti s pyrexovou trubičkou umístěnou uprostřed aktivního výboje a pod katodou

4.2.2 Studium intenzity spektrální čáry rtuti při změně průtoku dusíku

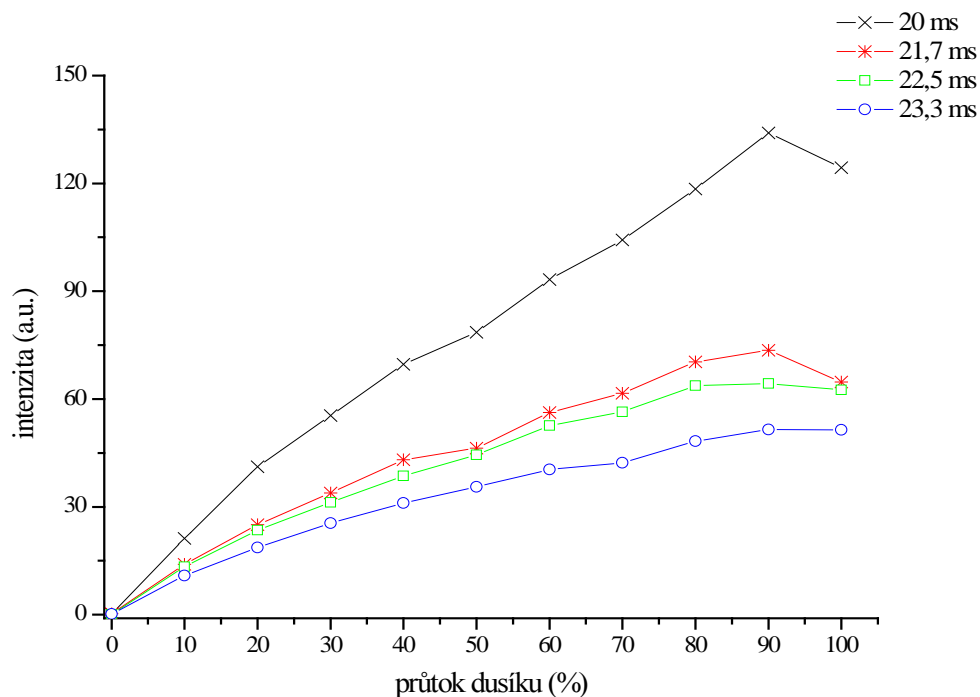
Při tomto měření byly zvoleny čtyři polohy, v nichž bylo spektrum proměřeno. Tyto polohy byly zvoleny s ohledem na vzdálenost pyrexové trubičky, z níž byla dávkována rtuť do výboje a která byla umístěna 25 cm od aktivního výboje, této vzdálenosti odpovídal čas dohasínání 20 ms. Jednalo se o polohu 25 cm (čas dohasínání 20 ms), 27 cm (čas dohasínání 21,7 ms), 28 cm (čas dohasínání 22,5 ms) a 29 cm (čas dohasínání 23,3 ms) od aktivního výboje. Při každém proměření okolí bodu byl změněn průtok dusíku.

Z grafu na obrázku 20 je vidět, že s rostoucím průtokem dusíku s příměsí par rtuti vzrůstá intenzita spektrálních čar rtuti. Se vzrůstajícím časem dohasínání je u všech nastavených průtoků zaznamenán slabý pokles intenzity.

Na obrázku 21 je zobrazen graf závislosti intenzity čáry rtuti na průtoku dusíku s příměsí rtuti. Se vzrůstajícím množstvím průtoku dusíku vidíme, že intenzita pozvolna vzrůstá zhruba lineárně, přičemž v maximu lze pozorovat pravděpodobně saturaci.



Obrázek 20: Závislost intenzity spektrální čáry rtuti na čase dohasínání při různých průtocích dusíku



Obrázek 21: Závislost intenzity spektrální čáry rtuti na průtoku dusíkového plazmatu s příměsí rtuti při různých časech dohasínání

4.2.3 Studium intenzity vybraných přechodů z přehledových spekter v závislosti na čase dohasínání

Uskutečněné měření probíhalo obdobným způsobem jako měření čistého dusíkového plazmatu (viz. bod 4.1.1). Pyrexová trubička umístěná uvnitř výbojové trubice byla postupně posunována od aktivního výboje a bylo proměřeno okolí bodu, kde byla dávkována rtuť do prostoru výboje. Jednotlivým vzdálenostem, ve kterých bylo spektrum snímáno, odpovídal příslušný čas dohasínání. V tabulce 9 jsou uvedeny vzdálenosti, ve kterých bylo provedeno měření a jím odpovídající časy dohasínání.

Tabulka 9. Vzdálenosti od aktivního výboje a jím odpovídající časy dohasínání

vzdálenost (cm)	čas dohasínání (ms)	vzdálenost (cm)	čas dohasínání (ms)
0	0	25	19,6
5	3,8	30	23,7
10	7,6	35	27,6
15	11,6	40	32,1
20	15,5	45	36,5

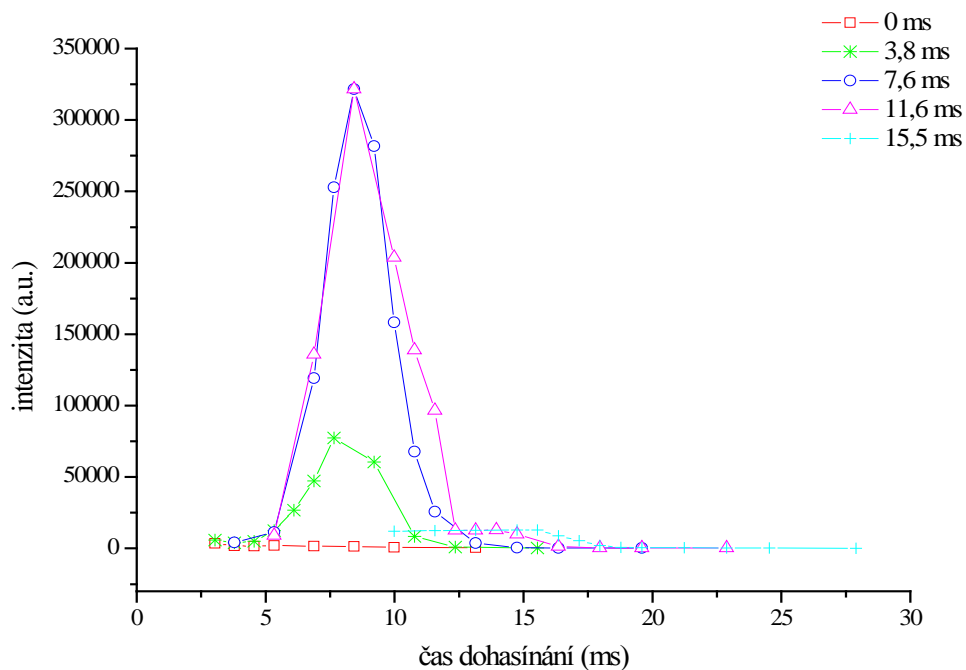
Závislost intenzity na čase dohasínání má, stejně tak, jak tomu bylo u měření spektra čistého dusíku, podobný průběh. Z tohoto důvodu byly vybrány pouze ukázkové příklady spektrálních systémů. Jedná se o první negativní spektrální systém s přechodem 0-0, první pozitivní spektrální systém s přechodem 2-0 a spektrální systém NO^β . Závislosti zbylých spektrálních systémů, které byly vyhodnoceny, jsou uvedeny v příloze.

V grafu na obrázku 22 zachycujícím závislost intenzity přechodu 0-0 prvního negativního spektrálního systému je ve vzdálenostech blízkých aktivnímu výboji (kolem času dohasínání 8 ms) pozorován postupný růst intenzity. Po dosažení maxima, intenzita postupně klesá, což je nejvíce patrné v grafu na obrázku 23, kde již kolem času dohasínání 25 ms je hodnota intenzity konstantní.

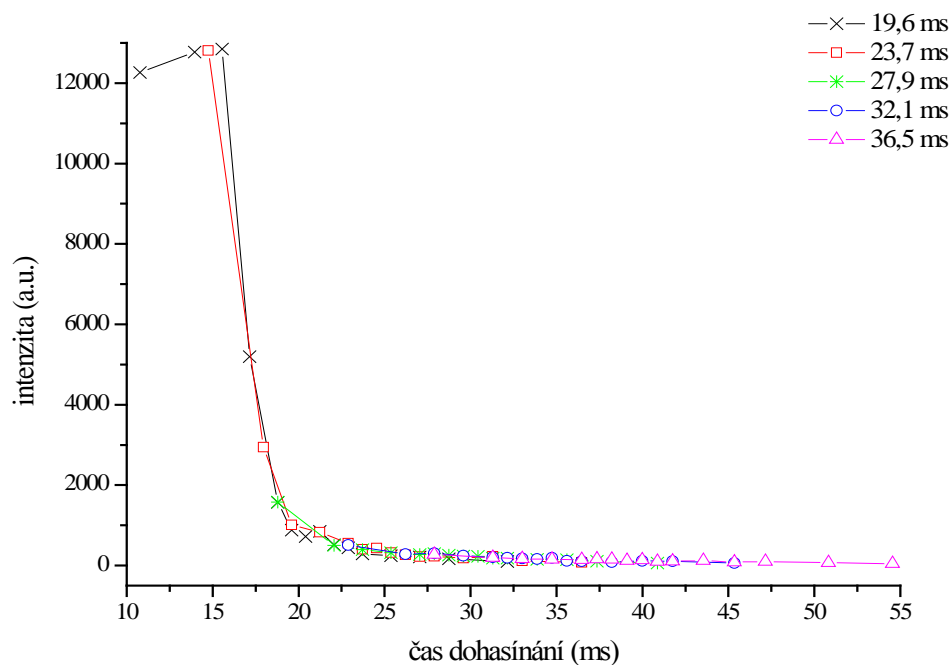
Průběh intenzity přechodu 2-0 prvního pozitivního systému má stejný průběh, jako tomu bylo u prvního negativního systému. Nárůst intenzity je patrný z grafu na obrázku 24, po dosažení maximální hodnoty intenzity, sledujeme její pokles až na konstantní průběh, což je znázorněno v grafu na obrázku 25.

Intenzita spektrálního systému NO^β má nižší hodnoty, ale průběh je shodný s předchozími závislostmi jak prvního negativního, tak prvního pozitivního systému. V grafu na obrázku 26 je patrný postupný nárůst intenzity, jakmile intenzita dosáhne maxima, začne klesat, což je znázorněno v grafu na obrázku 27, v němž si můžeme všimnout, že již kolem času dohasínání 20 ms pozorujeme konstantní průběh.

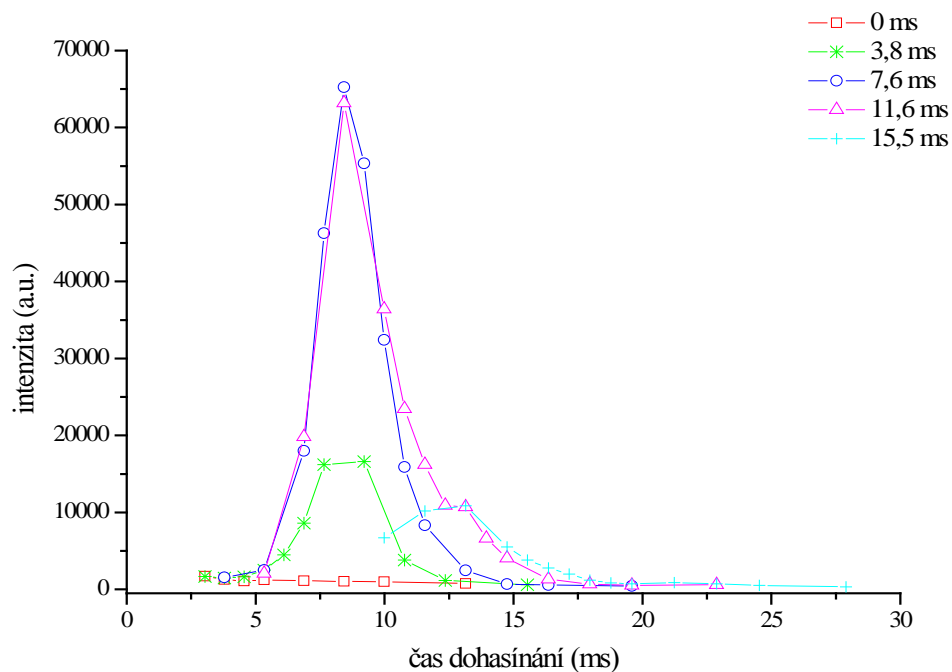
Bylo tedy možné pozorovat jev zvaný pink afterglow, ale pouze v případě, že páry rtuti byly dávkovány do polohy za 10 cm od aktivního výboje, což odpovídalo dávkování v čase 7,6 ms. Před tímto časem, čili ve vzdálenostech 0 cm (čas dohasínání 0 ms) a 5 cm (čas dohasínání 3,8 ms) od aktivního výboje je tento jev potlačen nebo zcela zmizí.



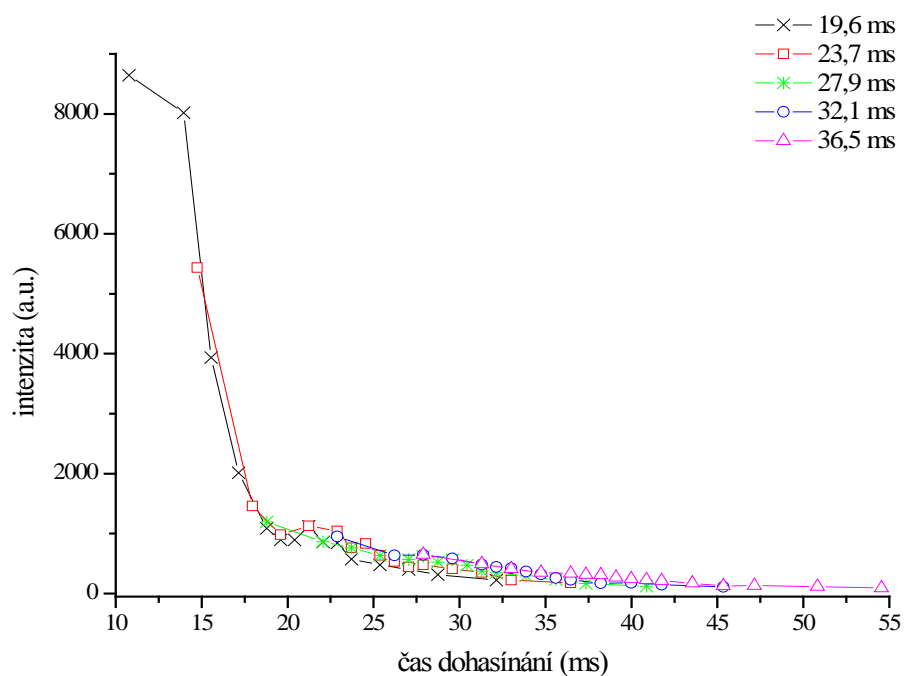
Obrázek 22: Závislost intenzity pásu 0-0 prvního negativního systému dusíku na čase dohasínání dusíkového plazmatu s příměsí rtuti



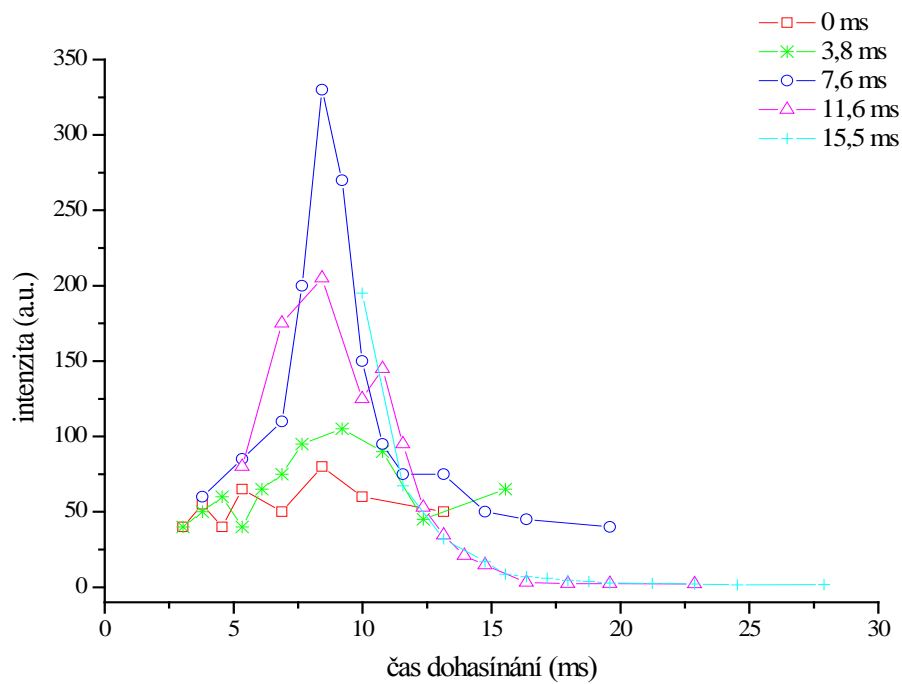
Obrázek 23: Závislost intenzity pásu 0-0 prvního negativního systému dusíku na čase dohasínání dusíkového plazmatu s příměsí rtuti



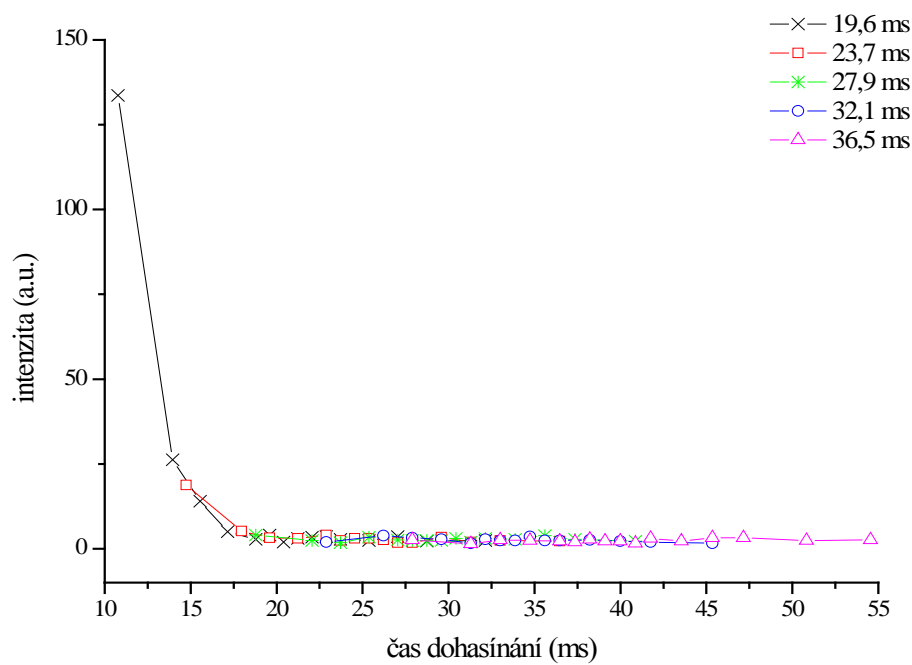
Obrázek 24: Závislost intenzity pásu 2-0 prvního pozitivního systému dusíku na čase dohasínání dusíkového plazmatu s příměsí rtuti



Obrázek 25: Závislost intenzity pásu 2-0 prvního pozitivního systému dusíku na čase dohasínání dusíkového plazmatu s příměsí rtuti



Obrázek 26: Závislost intenzity systému NO^β na čase dohasínání dusíkového plazmatu s příměsí rtuti



Obrázek 27: Závislost intenzity systému NO^β na čase dohasínání dusíkového plazmatu s příměsí rtuti

4.2.4 Studium intenzity spektrální čáry rtuti ve spektru druhého řádu

Spektrální čára rtuti byla ve spektru identifikována na vlnové délce 254 nm (spektrum prvního řádu), její druhý řád poté na vlnové délce 508 nm. Při tomto měření byla použita mřížka s 300 vrypů/mm, což mělo tu výhodu, že detekce spektrální čáry rtuti ve spektru druhého řádu umožnila současné měření s dusíkem.

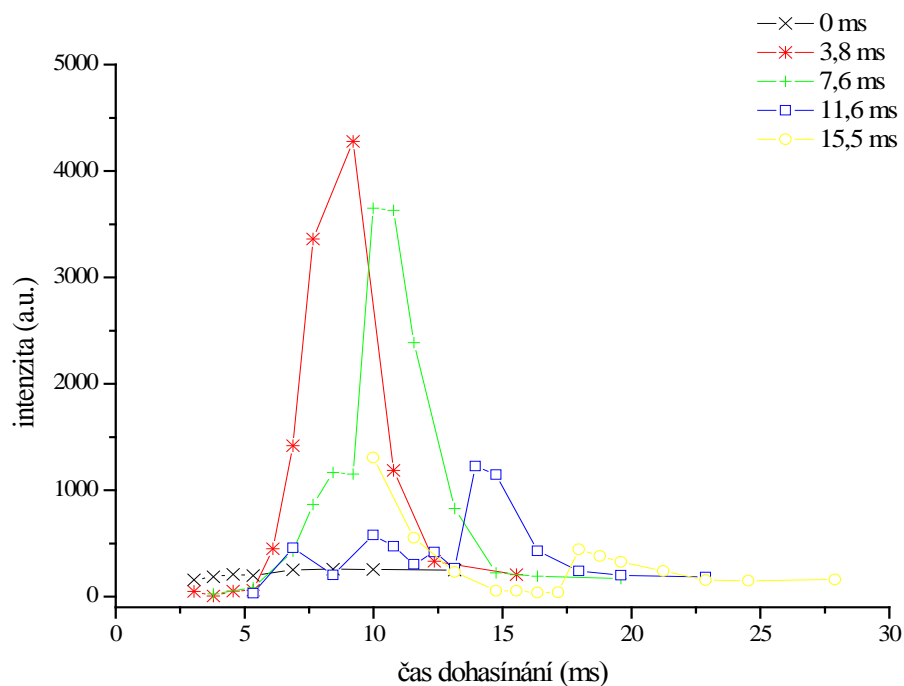
Pyrexová trubička přes niž proudila do prostoru výboje pára rtuti, byla umístěna ve vzdálenostech od aktivního výboje odpovídajícím časům dohasínání, které jsou uvedeny v tabulce 10.

Tabulka 10. Vzdálenosti od aktivního výboje a jím odpovídající časy dohasínání

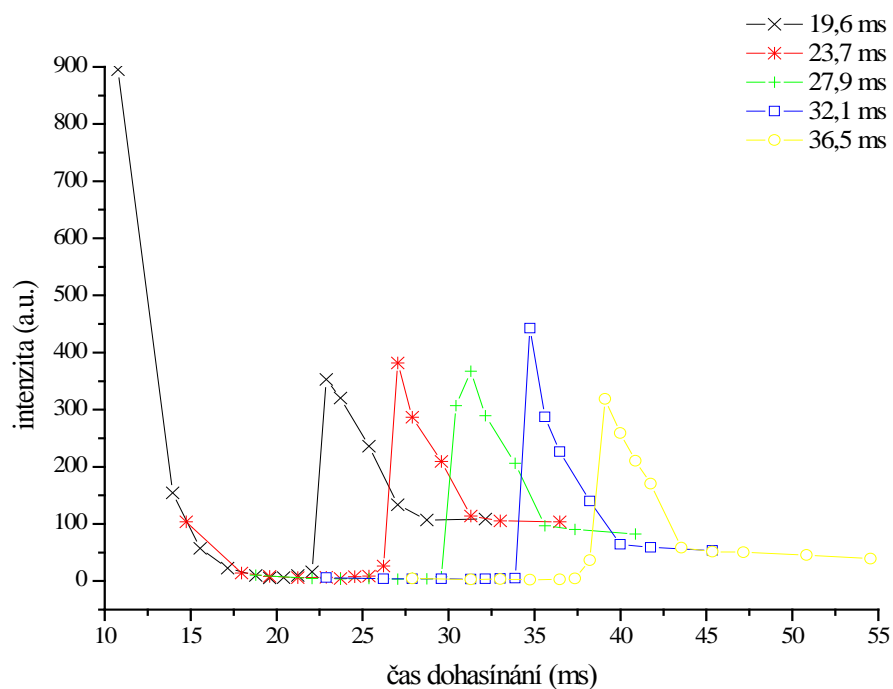
vzdálenost (cm)	čas dohasínání (ms)	vzdálenost (cm)	čas dohasínání (ms)
0	0	25	19,6
5	3,8	30	23,7
10	7,6	35	27,6
15	11,6	40	32,1
20	15,5	45	36,5

Optická emisní spektra byla snímána v různých polohách od aktivního výboje a tomu odpovídal i čas dohasínání. V grafech níže je znázorněna závislost intenzity spektrální čáry rtuti na čase dohasínání v různých polohách snímání spektra. Intenzita rtuťové čáry při vlnové délce 508 nm dosahuje maximální hodnoty při delších hodnotách časů dohasínání, což je znázorněno v grafu na obrázku 28 a 29. V obou grafech je vidět, že měření optických emisních spekter má smysl snímat v místě blízkém okolí, kde jsou dávkovány páry rtuti. Před místem zavádění par rtuti dochází ke zpětné difuzi, která je poměrně malá a za hodnotou maxima intenzity dochází k odčerpávání metastabilních stavů dusíku.

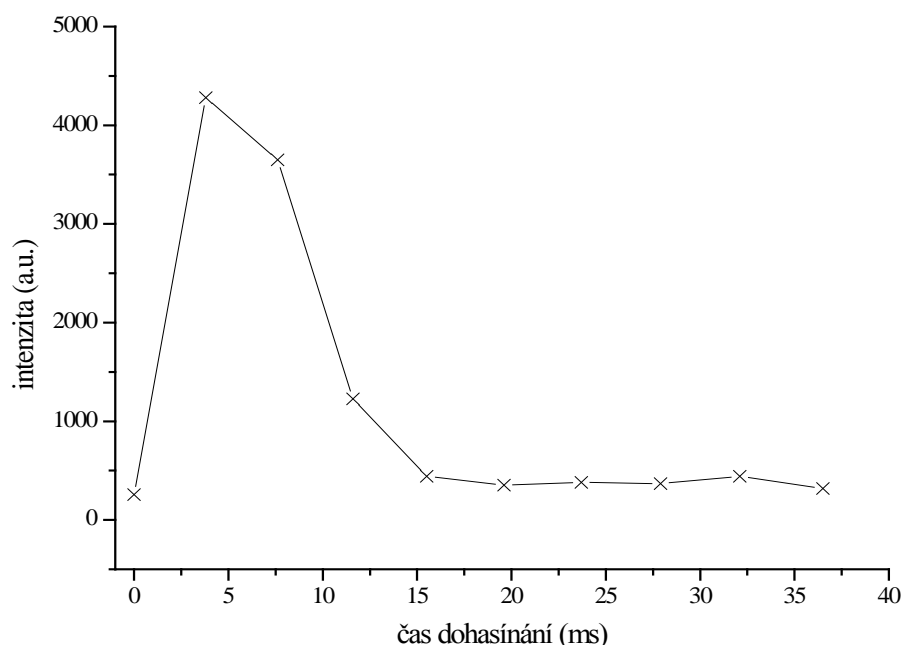
Jak je vidět z grafu na obrázku 30, závislosti maximální intenzity vyzařování spektrální čáry rtuti na čase dohasínání, v němž byla rtuť vnášena do prostoru výboje, pozorujeme, že intenzita po čase dohasínání 5 ms, kdy dosahuje svého maxima, začíná, v důsledku poklesu koncentrace metastabilních stavů dusíku, klesat. Pokles intenzity je zapříčiněn úbytkem metastabilních stavů dusíku, které rtuť excitují. Malé hodnoty intenzity na samotném počátku dohasínání jsou způsobeny malou koncentrací dusíkových metastabilů [20].



Obrázek 28: Závislost intenzity spektrální čáry rtuti na čase dohasínání dusíkového plazmatu s příměsí rtuti při různých vzdálenostech od aktivního výboje



Obrázek 29: Závislost intenzity spektrální čáry rtuti na čase dohasínání dusíkového plazmatu s příměsí rtuti při různých vzdálenostech od aktivního výboje



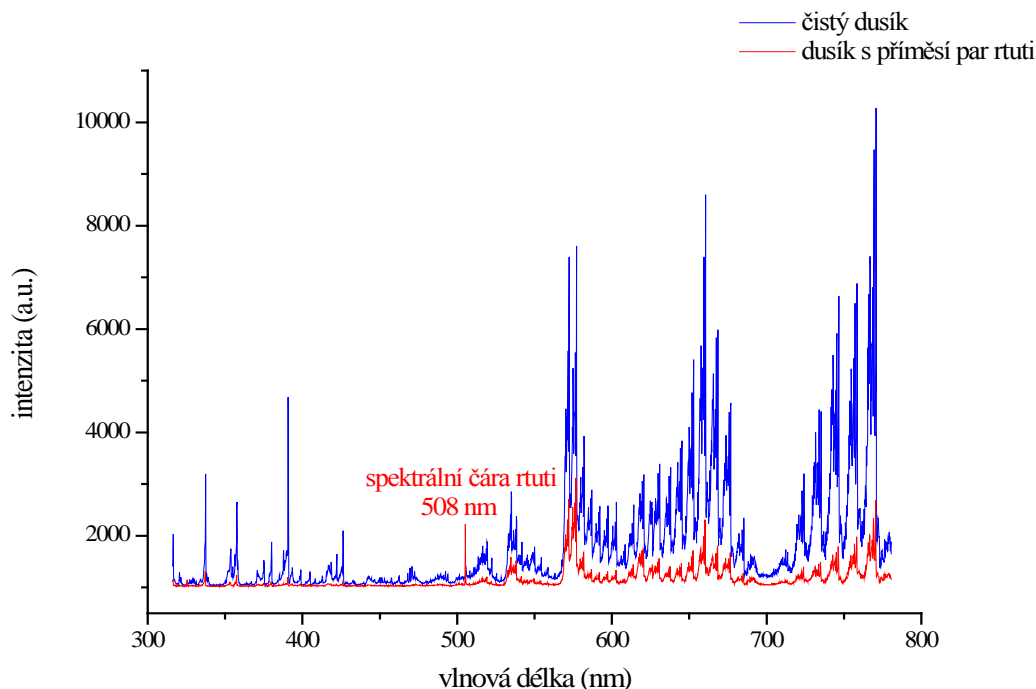
Obrázek 30: Závislost maximální intenzity vyzařování spektrální čáry rtuti na čase dohasínání

4.3 Studium dohasínání při teplotě stěny výbojové trubice 77 K

Procesy, které v plazmatu probíhají, jsou do značné míry dány přenosem excitační energie mezi metastabilními částicemi při vzájemných srážkách nebo srážkách částic se stěnami výbojové trubice. Efektivita srážek jednotlivých částic mezi sebou navzájem či se stěnou výbojové trubice je silně závislá na teplotě. Z tohoto důvodu byla provedena série měření za snížené teploty stěny výbojové trubice.

Při ochlazení stěny výbojové trubice by reakce probíhající v dohasínajícím plazmatu měly být rychlejší a účinnost srážek jednotlivých částic by měla být vyšší, než tomu je při měření za pokojové teploty.

Bylo uskutečněno měření spekter čistého dusíku a spekter dusíku s parami rtuti. V obou případech byla pro jednotlivá měření nastavena na spektrometru mřížka s 300 vrypů/mm a spektrum bylo snímáno v rozsahu 320-780 nm s různou integrační dobou, která byla z důvodu srovnatelnosti absolutních hodnot intenzit přepočtena na 1 s.



Obrázek 31: Ukázka optického emisního spektra čistého dusíku a dusíku s příměsí rtuti (měřeno v čase dávkování 20 ms)

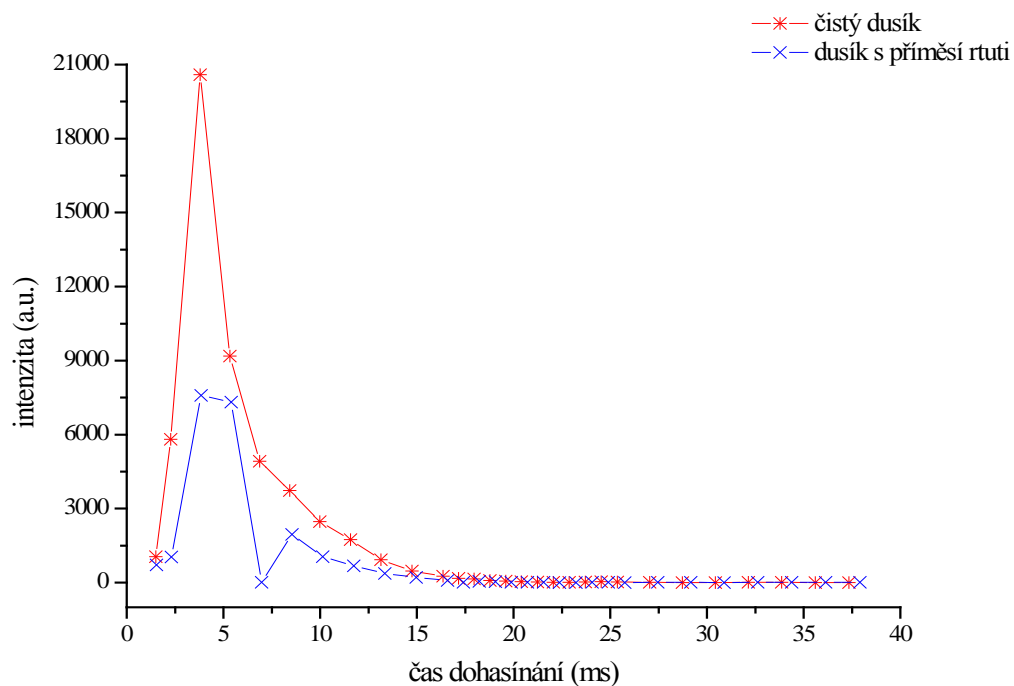
4.3.1 Studium intenzity čistého dusíku a s příměsí rtuti v závislosti na čase v dohasínání při chlazení

Pyrexová trubička, zasunutá uvnitř křemenné výbojové trubice, byla umístěna ve vzdálenosti 25 cm od aktivního výboje, což odpovídalo času dohasínání 16,3 ms u čistého dusíkového plazmatu a 16,6 ms u dusíkového plazmatu s příměsí par rtuti. Měření bylo provedeno po celé délce výbojové trubice.

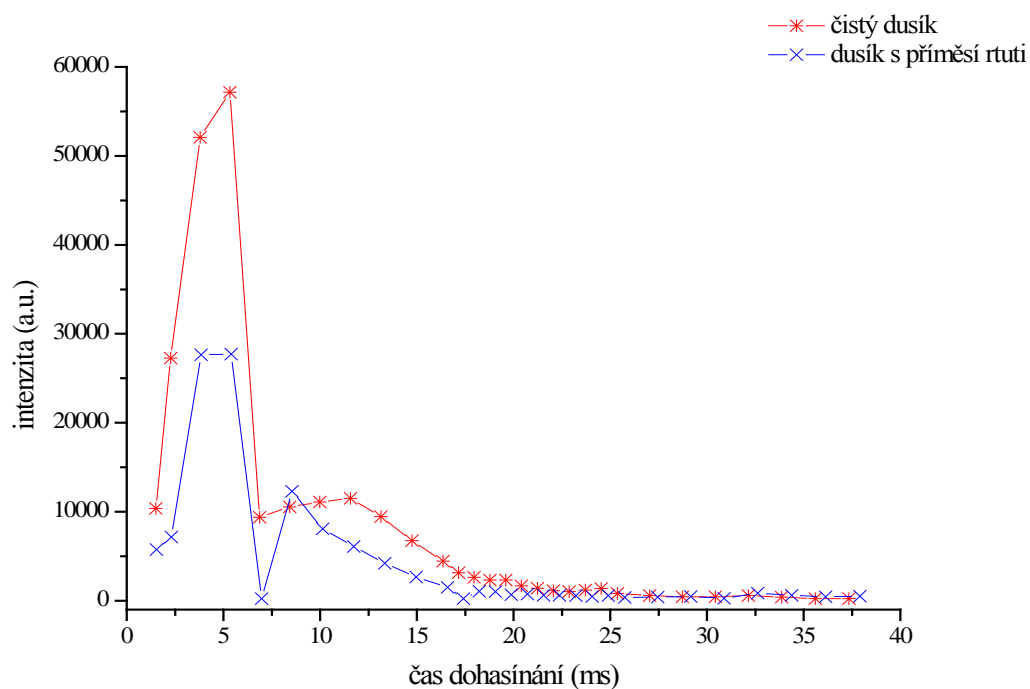
Jak při chlazení stěny výbojové trubice s čistým dusíkem, tak při chlazení stěny výbojové trubice s dusíkovým plazmatem s příměsí par rtuti se ukázalo, že intenzita vyhodnocených spektrálních systémů má u obou měření stejný průběh.

Pro názornou ukázkou jsou zde uvedeny dva grafy – graf prvního negativního systému dusíku s přechodem 0-2 a graf prvního pozitivního systému dusíku s přechodem 2-0. Ostatní vyhodnocené grafy mají obdobné průběhy a jsou uvedeny v příloze.

V obou grafech zachycující závislost intenzity prvního negativního systému dusíku (obrázek 32) a prvního pozitivního systému dusíku (obrázek 33) je patrné, že můžeme zanedbat zpětnou difuzi proti proudu plynu. Maximální hodnota intenzity se pohybuje okolo času dohasínání 5 ms, poté je vidět její pokles. V čase dohasínání okolo 20 ms je již průběh intenzity téměř lineární.



Obrázek 32: Závislost intenzity pásu 0-2 prvního negativního systému dusíku na čase dohasínání



Obrázek 33: Závislost intenzity pásu 2-0 prvního pozitivního systému dusíku na čase dohasínání

4.4 Tlaková závislost intenzity v závislosti na vlivu teploty stěny

Poněvadž na kinetické procesy, které probíhají v plazmatu má kromě teploty a druhu příměsí vliv také tlak, byla provedena série měření čistého dusíkového plazmatu a plazmatu s příměsí rtuti v závislosti na tlakových a teplotních podmínkách.

Spektra byla snímána v různých vzdálenostech od aktivního výboje a těmto vzdálenostem odpovídal i příslušný čas dohasínání. V tabulce 11 a 12 jsou jednotlivým vzdálenostem přiřazeny časy dohasínání, v nichž měření probíhalo.

Tabulka 11. Vzdálenosti od aktivního výboje a jím odpovídající časy dohasínání

1000 Pa, 300 K		1000 Pa, 77 K	
vzdálenost (cm)	čas dohasínání (ms)	vzdálenost (cm)	čas dohasínání (ms)
4	3,1	4	0
8	6,2	8	3,1
12	9,3	12	6,2
16	12,5	16	9,3
20	15,7	20	12,5
24	19	24	15,7
28	22,3	28	19
32	25,6	32	22,3
36	29	36	25,6
40	32,4	40	29
44	36	44	32,4
48	39,5	48	35,9
52	43,1	52	39,5

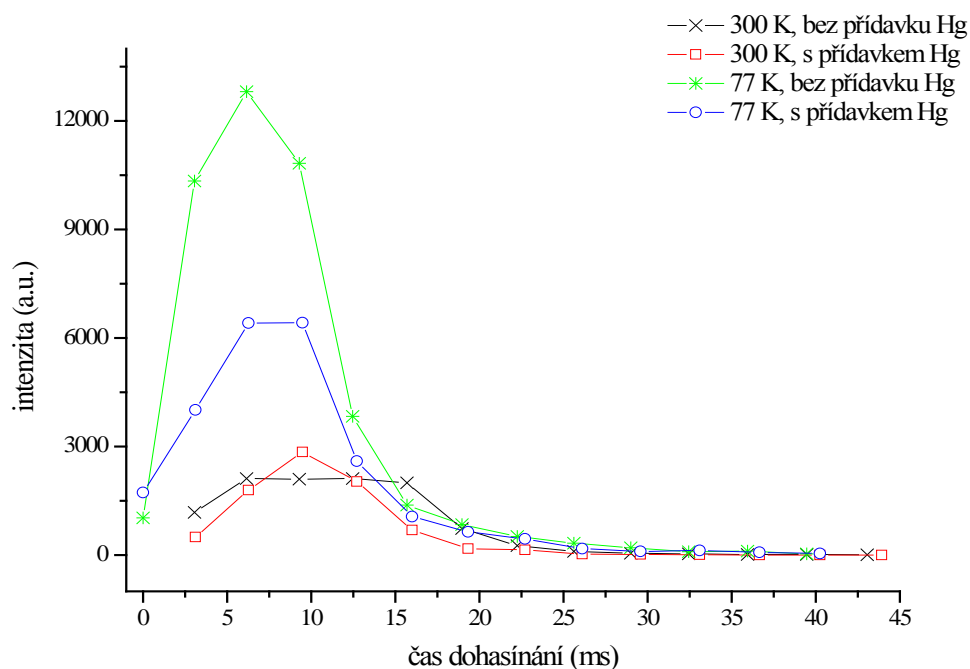
Tabulka 12. Vzdálenosti od aktivního výboje a jím odpovídající časy dohasínání

1945 Pa, 300 K		1945 Pa, 77 K	
vzdálenost (cm)	čas dohasínání (ms)	vzdálenost (cm)	čas dohasínání (ms)
4	3	4	0
8	6	8	3
12	9	12	6
16	12,1	16	9
20	15,3	20	12,1
24	18,4	24	15,3
28	21,6	28	18,4
32	24,9	32	21,6
36	28,2	36	24,9
40	31,6	40	28,2
44	34,9	44	31,6
48	38,4	48	34,9
52	41,9	52	38,4

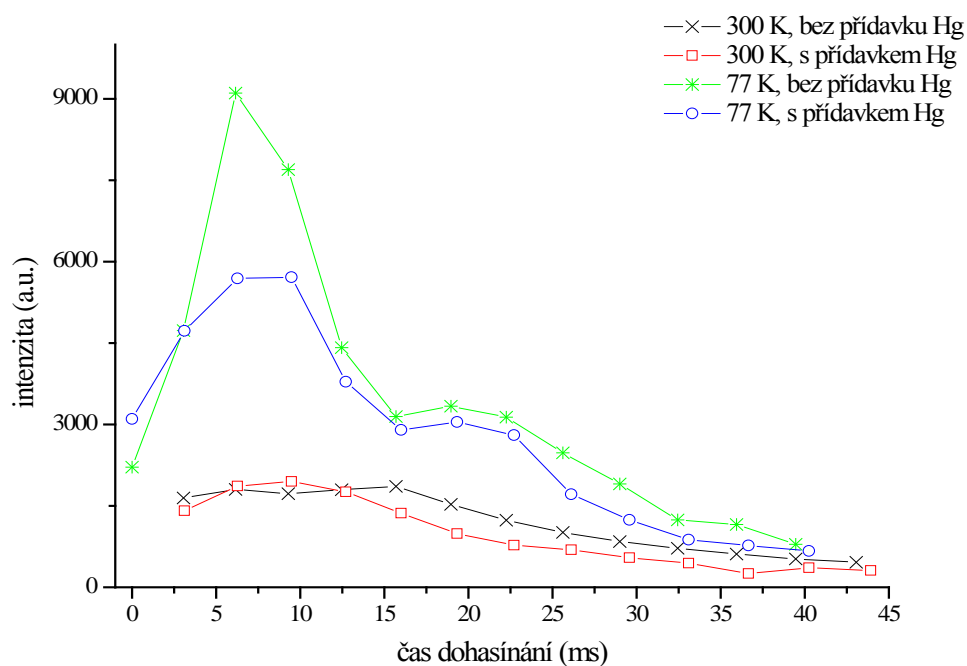
Byla provedena měření čistého dusíkového plazmatu a dusíkového plazmatu s přidavkem par rtuti za pokojové teploty (300 K) a snížené teploty (77 K) stěny výbojové trubice s různou nastavenou hodnotou tlaku. Všechny naměřené spektrální systémy vykazovaly téměř shodný průběh intenzity, a proto byly na ukázkou vybrány následující spektrální systémy: první negativní systém dusíku s pásem 0-2 a první pozitivní systém dusíku s pásem 2-0. Zbylé vyhodnocené spektrální systémy jsou přiloženy v příloze.

V grafu na obrázku 34 je znázorněn průběh intenzity pásu 0-0 prvního negativního systému dusíku s přidavkem a bez přidavku par rtuti při teplotě stěny výbojové trubice 300 K a 77 K. Toto měření probíhalo při tlaku 1000 Pa. Z tohoto obrázku je patrné, že teplota i příměs prvku mají vliv na průběh reakcí v plazmatu. Při pokojové teplotě (300 K) jsou hodnoty intenzit menší, než je tomu při chlazení stěny výbojové trubice. Také přidavek rtuti ovlivňuje kinetiku dohasínání. Pokud přidáme do systému páry rtuti, hodnoty intenzity mírně poklesnou, oproti hodnotám intenzit měřených bez přidavku rtuti.

Podobný průběh intenzity vykazuje i graf na obrázku 35. Tento graf znázorňuje průběh intenzity pásu 2-0 prvního pozitivního systému dusíku s přidavkem a bez přidavku par rtuti při teplotě stěny výbojové trubice 300 K a 77 K. Měření bylo uskutečněno při tlaku 1000 Pa. Jak teplota, tak přídavek příměsi rtuti mají vliv na reakce, které v plazmatu probíhají. Měříme-li spektrum při vyšší teplotě, jsou získané hodnoty intenzity nižší než by tomu bylo při chlazení stěny výbojové trubice. Páry rtuti, které byly přidávány do výboje, intenzitu spektrálních čar dusíku snižovaly.



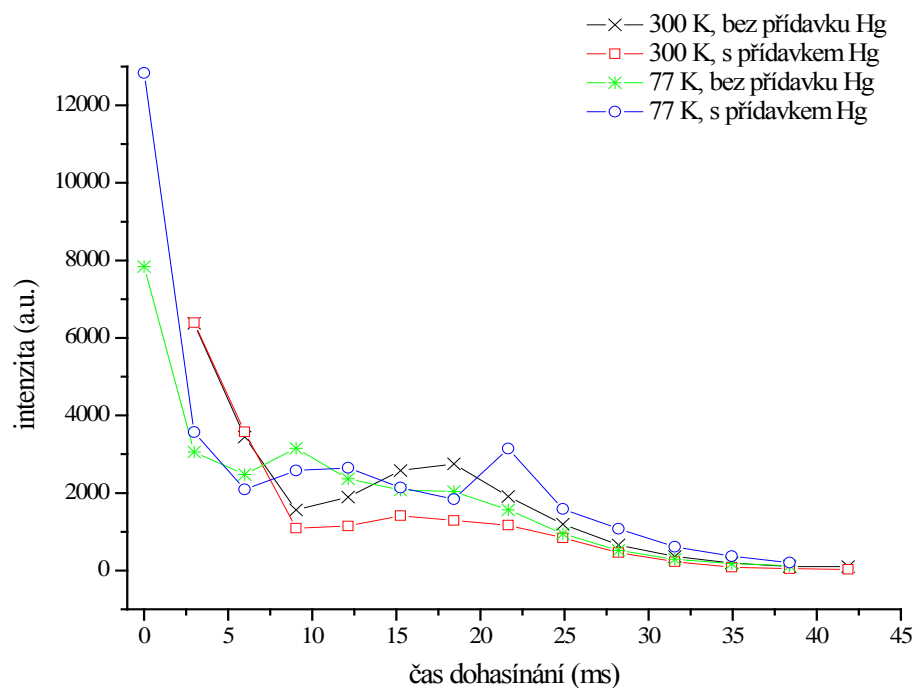
Obrázek 34: Závislost intenzity pásu 0-0 prvního negativního systému dusíku na čase dohasínání – měřeno při tlaku 1000 Pa



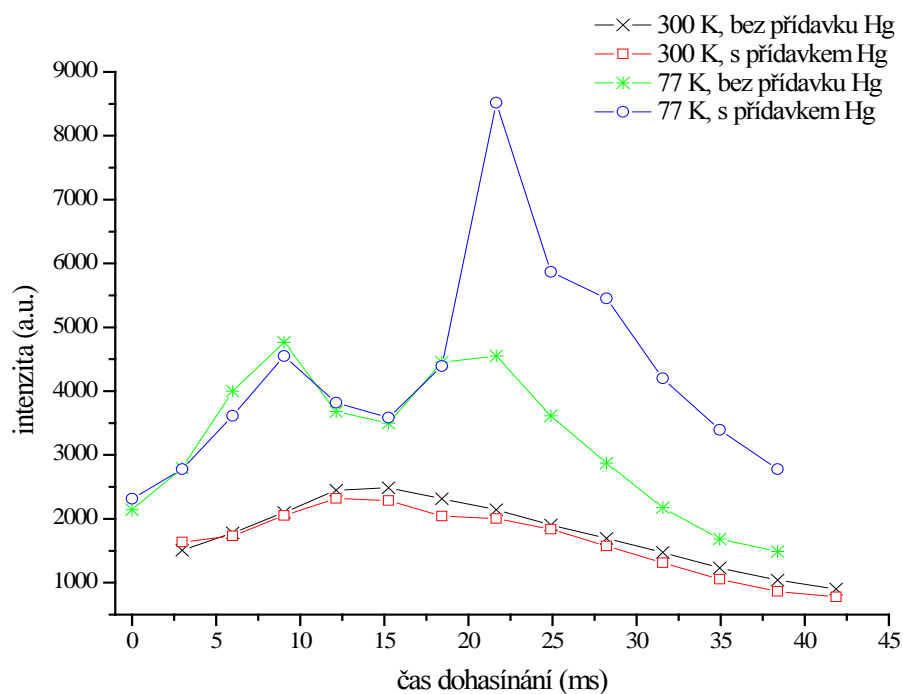
Obrázek 35: Závislost intenzity pásu 2-0 prvního pozitivního systému dusíku na čase dohasínání – měřeno při tlaku 1000 Pa

V grafu na obrázku 36 je znázorněn průběh intenzity pásu 0-0 prvního negativního systému dusíku s přídavkem a bez přídavku par rtuti při teplotě stěny výbojové trubice 300 K a 77 K. Toto měření probíhalo při tlaku 1945 Pa. Z grafu je vidět, že jak teplota, tak příměs rtuti mají vliv na procesy, které v plazmatu probíhají.

Obdobný průběh intenzity vykazuje graf na obrázku 37, na němž je znázorněn průběh intenzity pásu 2-0 prvního pozitivního systému dusíku s přídavkem a bez přídavku par rtuti při teplotě stěny výbojové trubice 300 K a 77 K. Měření bylo uskutečněno při tlaku 1945 Pa. I v tomto případě na kinetiku dohasínání má vliv jak teplota, tak i příměs par rtuti, které byly vpouštěny do prostoru výboje.



Obrázek 36: Závislost intenzity pásu 0-0 prvního negativního systému dusíku na čase dohasínání – měřeno při tlaku 1945 Pa

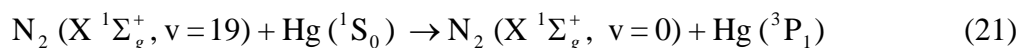


Obrázek 37: Závislost intenzity pásu 2-0 prvního pozitivního systému dusíku na čase dohasínání – měřeno při tlaku 1945 Pa

5 Návrh kinetických procesů vysvětlujících pozorované jevy

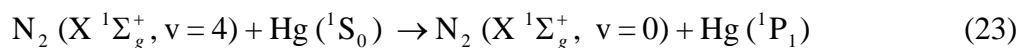
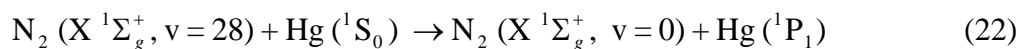
Kinetika dohasínajícího dusíkového plazmatu byla objasněna již v bodu 3.4, a proto se jí nyní nebudeme zabývat. Zaměříme se spíše na průběh kinetických procesů, které v plazmatu probíhají po přidavku příměsi kovu. Kinetika dohasínání po přidavku par rtuti se odlišuje od kinetiky čistého dusíkového plazmatu.

Excitace pozorované spektrální čáry rtuti během dohasínání může být popsána následující reakcí



Podle této reakce je vytvoření atomárního stavu $\text{Hg } (^3\text{P}_1)$ možné pomocí rezonančního přenosu excitační energie z vibračně excitovaných základních stavů dusíku $\text{N}_2 (\text{X } ^1\Sigma_g^+, v=19)$.

Další dříve navržené reakce, které by měly populovat vyšší stav atomu rtuti, jehož deexcitace by vedla k emisi čáry na 186 nm



nebyly experimentálně potvrzeny. Možných vysvětlení je několik. Jednak dochází k zastavení postupného zvyšování vibračné excitace („up pumping procesů“) základního stavu dusíku na vibrační hladině 19, a tedy není dostatečná koncentrace prekurzorů excitujících uvedený atomární stav. Toto vysvětlení ale neobstojí v případě, kdy dávkuje rtuť přímo do dohasínání. V časech přes cca 5 ms jsou již hladiny prekurzorů dostatečně obsazené, takže bychom čáru na 186 nm měli pozorovat, byť s ohledem na předchozí vysvětlení, po poměrně krátkou dobu. Druhá možnost spočívá v nedostatečné rezonanci energiových hladin dusíkových prekurzorů a rtuti. Koncentrace rtuťových par je poměrně malá (v úrovni ppm), a tak je třeba vysokého rychlostního koeficientu pro reakce přenosu energie. V případě většího odstupu energiových hladin je však rychlostní konstanta malá a tedy nevede k efektivní excitaci rtuti.

6 ZÁVĚR

Na kinetiku dohasínajícího dusíkového plazmatu je v dnešní době již vypracováno mnoho studií, ovšem publikovaných děl zabývajících se kinetikou dohasínání s přidavkem atomů kovů je stále velmi málo.

Tato diplomová práce měla proto za cíl prostudovat kinetiku dohasínajícího dusíkového plazmatu s příměsí par rtuti. Pomocí optické emisní spektroskopie v proudícím režimu, kdy bylo plazma odčerpáváno kontinuálně a vzdálenost, v níž měření probíhala, odpovídala časům dohasínání, bylo provedeno referenční měření čistého dusíkového plazmatu a měření dusíkového plazmatu s příměsí par rtuti. Zaměřili jsme se na studium spektrální čáry rtuti a to jak ve spektru prvního řádu, tak i ve spektru druhého řádu. Dále jsme prostudovali vliv tlaku a teploty stěny výbojové trubice na procesy v dohasínání.

Všechna měření, která byla uskutečněna, byla provedena v rozsahu vlnových délek 320 až 780 nm, kromě měření spektrální čáry rtuti ve spektru prvního řádu, které bylo snímáno při konstantní vlnové délce 254 nm. V získaných spektrech byly identifikovány tyto spektrální systémy:

- 1. pozitivní systém dusíku: $N_2(B^3\Pi_g) \rightarrow N_2(A^3\Sigma_u^+)$,
- 2. pozitivní systém dusíku: $N_2(C^3\Pi_u) \rightarrow N_2(B^3\Pi_g)$,
- 1. negativní systém dusíku: $N_2^+(B^2\Sigma_g^+) \rightarrow N_2^+(X^2\Sigma_u^+)$,
- NO^β systém: $NO(B^2\Pi) \rightarrow NO(X^2\Pi)$.

Na základě vypracovaných výsledků můžeme konstatovat, že na kinetiku dohasínání mají vliv nejen experimentální podmínky, jako je tlak či teplota stěny výbojové trubice, ale také vliv příměsí, která byla do výboje dávkována.

Při měření čistého dusíkového plazmatu vykazoval výboj během dohasínání charakteristický průběh intenzity emitovaného záření v podobě tzv. pink afterglow. Při měření s přidavkem par rtuti byly hodnoty intenzit nižší než při měření čistého dusíku. Proto má smysl studovat kinetiku dohasínání s přidavkem atomů kovů jen v okolí místa vpouštění prvku do prostoru výboje, poněvadž před místem vstupu páry rtuti do výboje byla naměřena nejvyšší hodnota intenzity, s rostoucím časem dohasínání poklesla a tento pokles je nejpravděpodobněji způsoben snížením koncentrace metastabilních stavů atomů dusíku, které jsou schopny rtuť excitovat.

Měření provedená s různou teplotou stěny výbojové trubice prokázala, že při ochlazování výbojové trubice jsou procesy probíhající v plazmatu intenzivnější, srážky jednotlivých částic efektivnější, rychlejší a účinnější. Při zkoumání vlivu tlaku se dá předpokládat, že pink afterglow, viditelný v čistém dohasínajícím plazmatu, by mohl být potlačen, anebo se může posunout k delším časům dohasínání.

Výsledky, které tato práce prezentuje, přesahují svým rozsahem požadavky kladené na diplomové práce, z tohoto důvodu nebyla všechna získaná data v diplomové práci použita. Má smysl se dále zabývat, nejen výsledky, které tato práce přináší, ale i kinetikou reakcí, které probíhají v plazmatu po přidavku příměsí, jelikož objasnění kinetiky dohasínání může pomoci při dalším vývoji plazmochemických technologií.

7 LITERATURA

- [1] Krčma, F.: *Plazma za sníženého tlaku, vlastnosti a aplikace*, Zpravodaj České Vakuové Společnosti – Sborník Letní školy vakuové techniky, Velké Losiny 2006
- [2] Mazánková, V.: *Spektroskopické studium dohasínajících výbojů v dusíku a jeho směsích*, disertační práce, FCH VUT, Brno 2009
- [3] Krčma, F., Protasevich, E. T.: *Post-discharges in Pure Nitrogen and in Nitrogen Containing Halogenated Hydrocarbon Traces*, Tomsk Polytechnic University Publishing, Tomsk 2003
- [4] Kanický, V., Otruba, V., Hrdlička, A., Krásenský, P., Krčma, F.: *Influence of Metal Traces on Kinetics of a Nitrogen Glow Discharge in Post-Discharge Period*, Journal of Atomic Analytical Spectrometry, 2007
- [5] Chen, F. F.: *Úvod do fyziky plazmatu*, 3. vydání, Academia, Praha 1984, ISBN 509-21-857
- [6] Plazma, [cit. 14. 12. 2009] dostupné z http://fyzweb.cz/materialy/hvizdy/5_plazma.pdf
- [7] Martišovits, V.: *Základy fyziky plazmy*, Universita Komenského, Bratislava 2006, ISBN 80-223-1983-X
- [8] Zakouřil, P.: *Elementární procesy proudící rozpadající se plazmě při nízkých a středních tlacích*, disertační práce, Univerzita Karlova Praha 1996, [cit. 14. 12. 2009] dostupné z: <http://www.mff.cuni.cz/~zakouril/thesis.pdf>
- [9] Guerra, V., Sá, P. A., Loureiro, J.: *Nitrogen pink afterglow: the mystery continues*, Journal of Physics: Conferencial Series, 2007, 63, 012007-012018
- [10] Krčma, F.: *Molekulová spektroskopie*, výukový materiál pro přednášky z moderních spektroskopických metod, FCH VUT, Brno 2010
- [11] cs.wikipedia.org : *Stimulovaná emise*, [cit. 5. 3. 2010], dostupné z: http://cs.wikipedia.org/wiki/Stimulovaná_emise
- [12] Krčma, F.: *Short Live Afterglow in Pure Nitrogen and Nitrogen Containing Traces of Oxygen and Methane*
- [13] Krčma, F.: *Optická emisní spektroskopie plazmatu*, výukový materiál pro praktikum z plazmochemie, FCH VUT, Brno 2007
- [14] Krčma, F., Slaviček P.: *Optické metody diagnostiky plazmatu pro depozice tenkých vrstev za nízkého tlaku*, [cit. 14. 12. 2009] dostupné z: <http://www.fch.vutbr.cz/home/krcma/vyuka/plazma/optickadiagnostika.pdf>
- [15] Soural, I., Krčma, F.: *Evolution of molecular ion rotational temperature in nitrogen afterglow with respect to discharge current*, Escampie XX, Novi Sad 2010
- [16] JOBIN YVON: Triax series 180/190/320/550 – User manual, 1999
- [17] Charakteristika spektrometru Jobin Yvon TRIAX 550, cit. [5. 3. 2010], dostupné z: <http://www.equipetehonline.com/PDetail.cfm?pid=3695&catID=538&subID=139&sid=14>

- [18] NIST Atomic spectra database, [cit. 5. 3. 2010], dostupné z:
<<http://www.nist.gov/phylab/data/asd.cfm>>
- [19] Bocková, I.: *Optická emisní spektroskopie dohasínajícího dusíkového plazmatu se stopovou příměsí kovů*, bakalářská práce, FCH VUT, Brno 2009
- [20] Sá, P. A., Guerra V., Loureiro J., Sadeghi J.: *Self-consistent kinetic model of the short-lived afterglow in flowing nitrogen*, Journal of Physics: Applied Physics, 2004, 37, 221-231
- [21] Žáková, M.: *Optická emisní spektroskopie dohasínajícího plazmatu ve směsi dusík-argon*, diplomová práce, FCH VUT, Brno 2009

8 POUŽITÉ SYMBOLY

τ	střední doba mezi srážkami s neutrálními atomy
ω	frekvence typických oscilací plazmatu`
n_i	koncentrace ionizovaných atomů
n_n	neutrální atom
U_i	ionizační energie plynu
v	vzájemná rychlost
ε_0	permitivita vakua
k	Boltzmannova konstanta
e	elementární náboj
A_{nm}	Einsteinův koeficient pravděpodobnosti spontánní emise
h	Planckova konstanta
ν_{nm}	frekvence spontánního přechodu
g_n	statická váha (stupeň degenerace) horního stavu přechodu
Z	stavová suma
N	celkový počet atomů
E_n	excitační energie hladiny n
T	teplota neutrálního plynu
J	rotační stav
$F_{J'}$	hodnota rotačního termu
c	rychlost světla ve vakuu
T_R	rotační teplota
$I_{n'',v'',J''}^{n',v',J'}$	intenzita rotační čáry
$S_{J',J''}$	síla čáry
B'_v	rotační konstanta příslušné vibrační hladiny
$I_{v'v''}$	intenzita vibračního pásu
v', v''	vibrační kvantové číslo horního, resp. dolního stavu
$A(v'v'')$	pravděpodobnost přechodu
v	vlnčet pásu
T_v	vibrační teplota

9 SEZNAM PŘÍLOH

PŘÍLOHA 1

Studium dohasínajícího dusíkového plazmatu

PŘÍLOHA 2

Studium dohasínajícího dusíkového plazmatu s příměsí rtuti

PŘÍLOHA 3

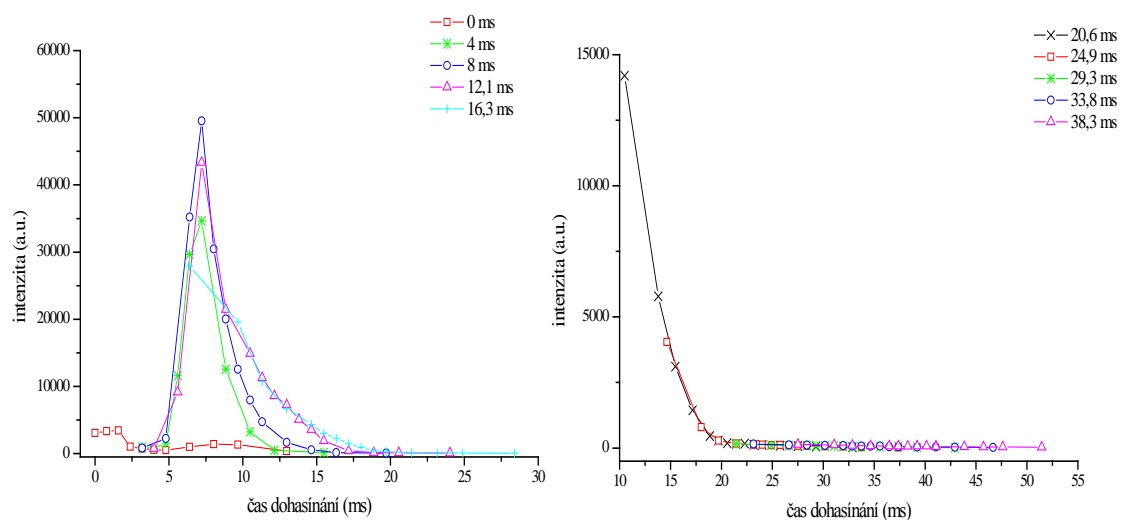
Studium dohasínajícího čistého dusíkového plazmatu a dusíkového plazmatu s příměsí rtuti při chlazení stěny výbojové trubice

PŘÍLOHA 4

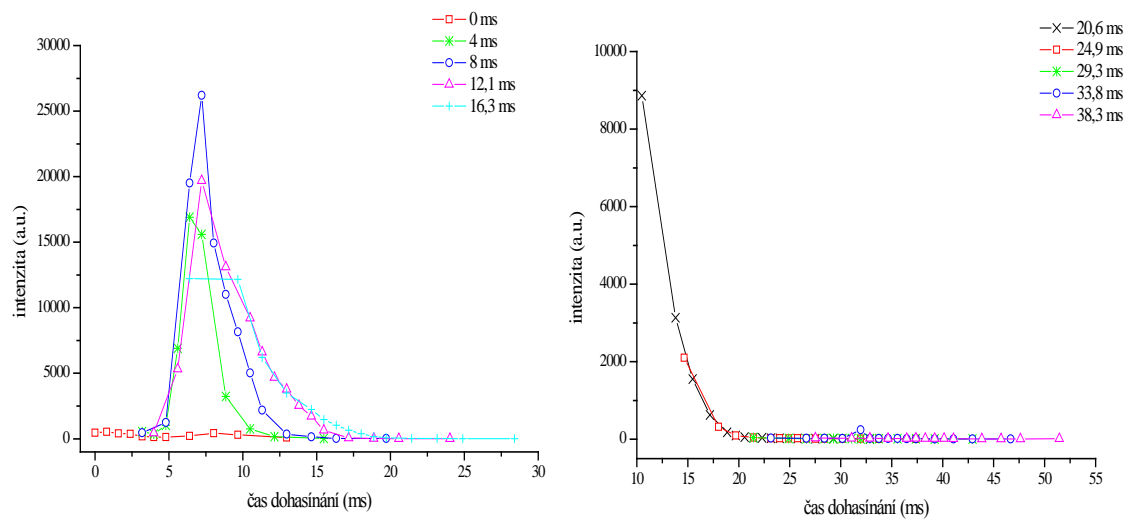
Tlaková závislost intenzity na vlivu teploty stěny výbojové trubice

PŘÍLOHA 1

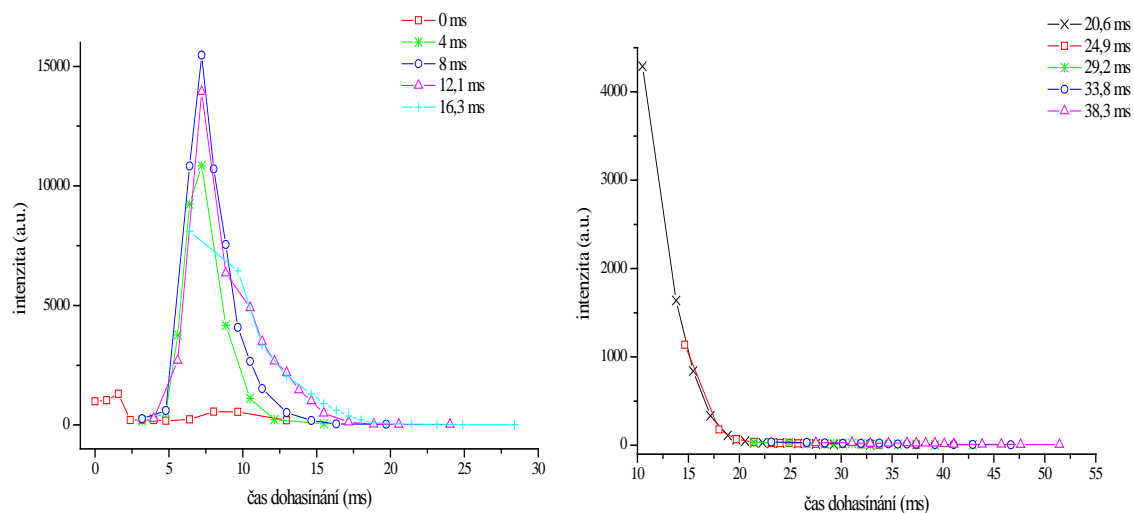
STUDIUM DOHASÍNAJÍCÍHO DUSÍKOVÉHO PLAZMATU



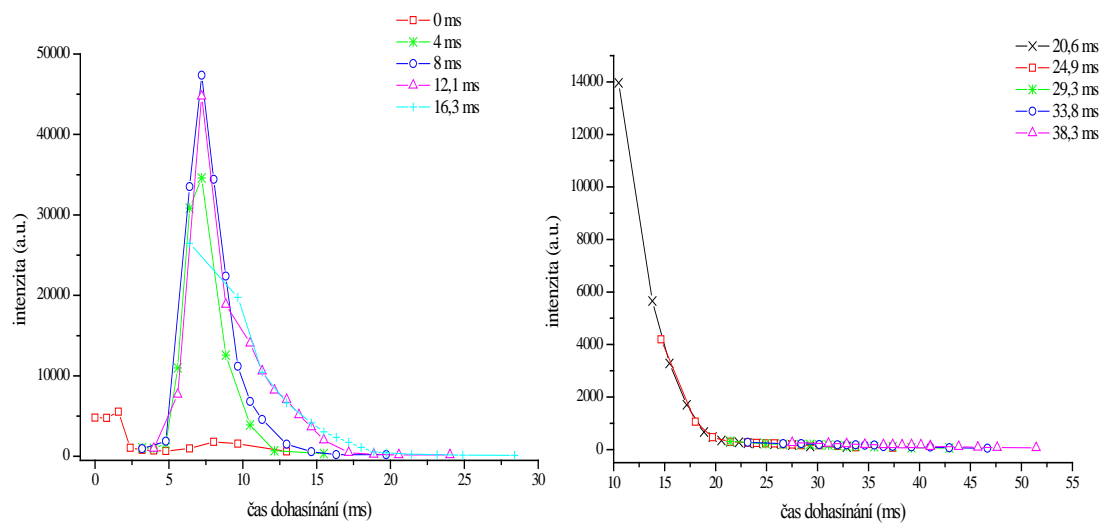
Obrázek 38: Závislost intenzity pásu 0-0 druhého pozitivního systému dusíku na čase dohasínání



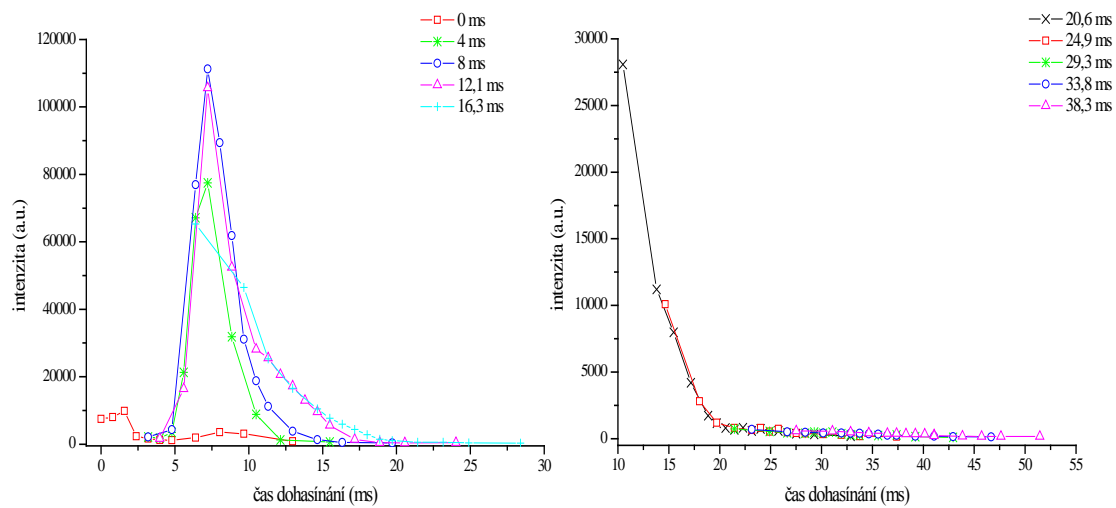
Obrázek 39: Závislost intenzity pásu 0-2 prvního negativního systému dusíku na čase dohasínání



Obrázek 40: Závislost intenzity pásu 17-12 prvního pozitivního systému dusíku na čase dohasínání



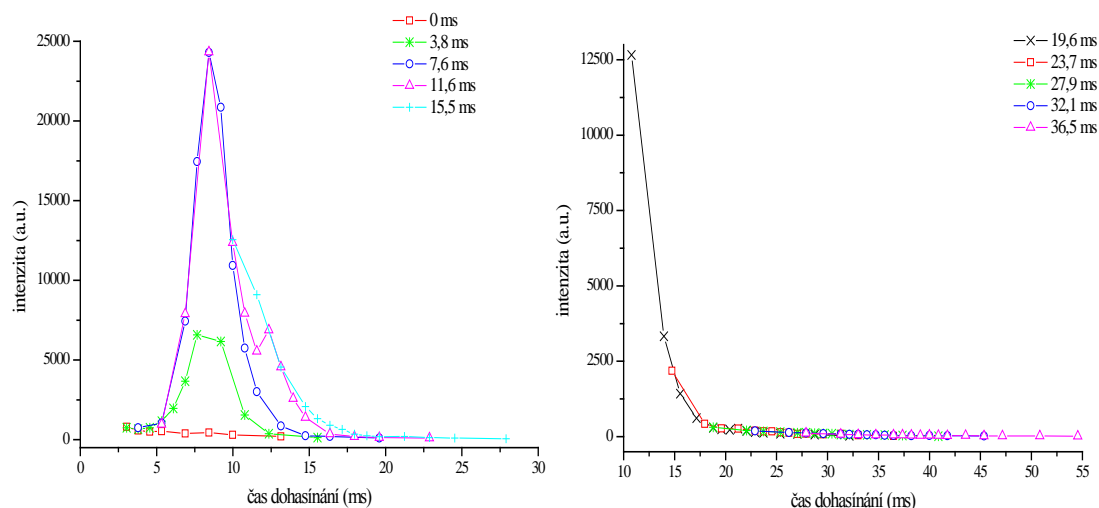
Obrázek 41: Závislost intenzity pásu 11-7 prvního pozitivního systému dusíku na čase dohasínání



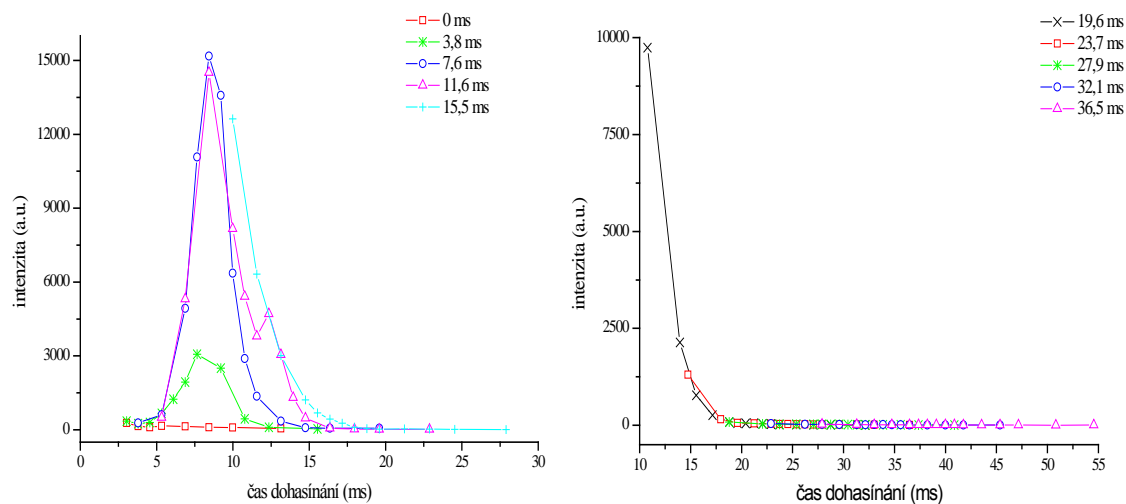
Obrázek 42: Závislost intenzity pásu 0-2 prvního pozitivního systému dusíku na čase dohasínání

PŘÍLOHA 2

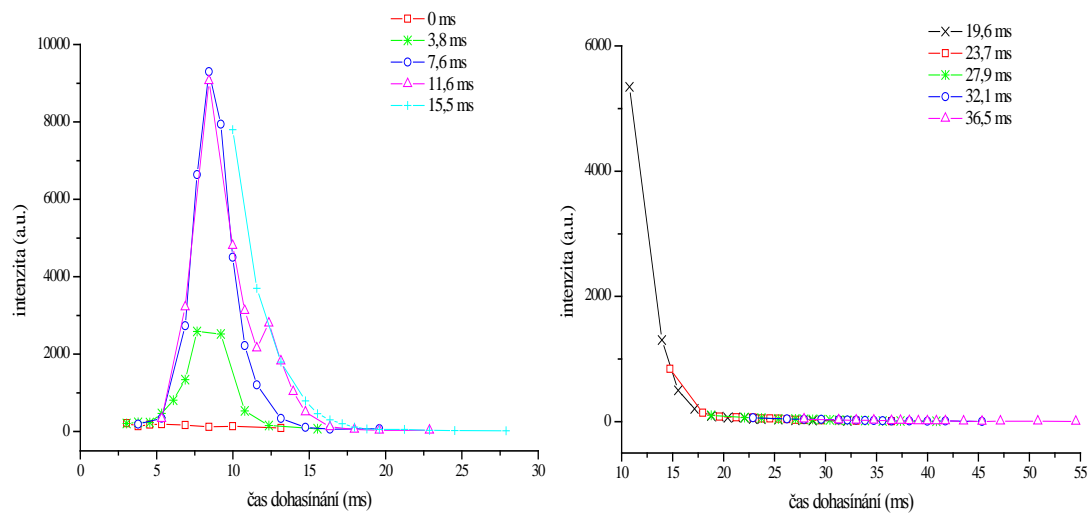
STUDIUM DOHASÍNAJÍCÍHO DUSÍKOVÉHO PLAZMATU S PŘÍMĚSÍ RTUTI



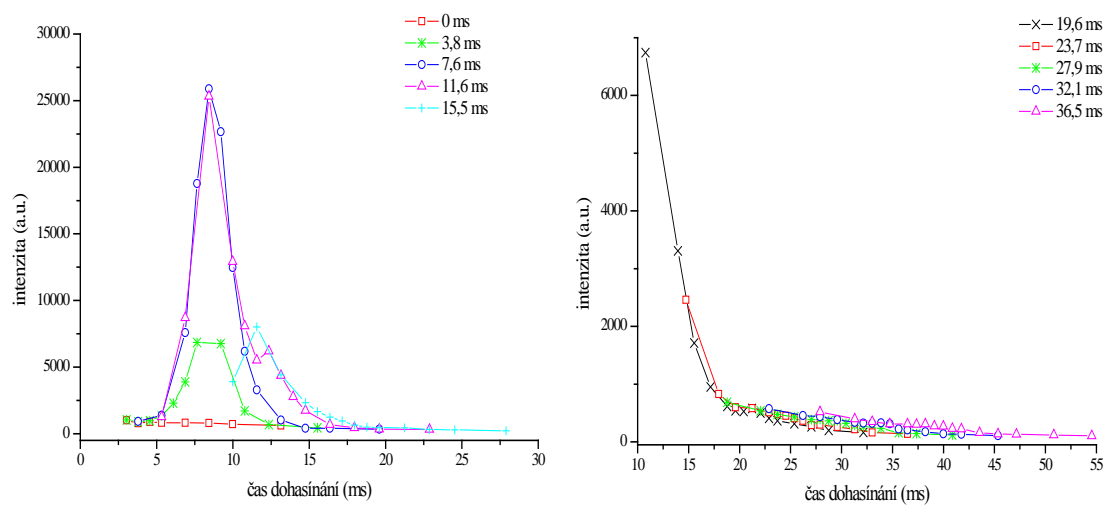
Obrázek 43: Závislost intenzity pásu 0-0 druhého pozitivního systému na čase dohasínání dusíkového plazmatu s příměsí rtuti



Obrázek 44: Závislost intenzity pásu 0-2 prvního negativního systému na čase dohasínání dusíkového plazmatu s příměsí rtuti



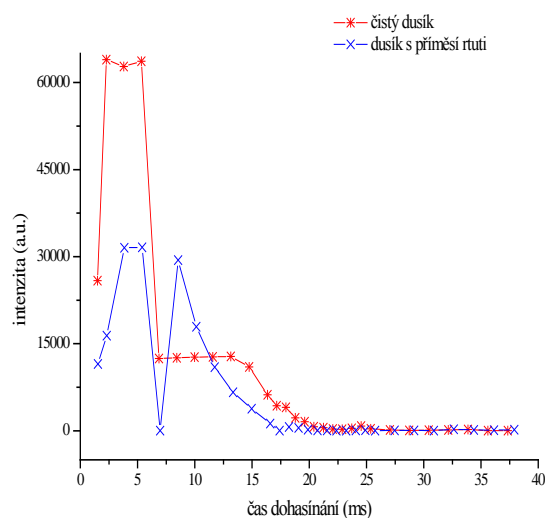
Obrázek 45: Závislost intenzity pásu 17-12 prvního pozitivního systému na čase dohasínání dusíkového plazmatu s příměsí rtuti



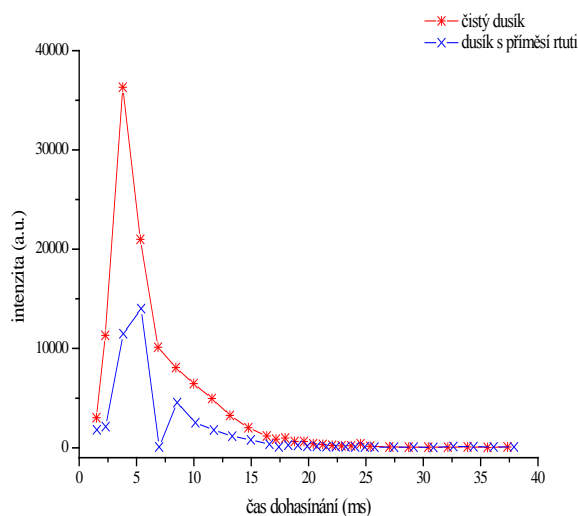
Obrázek 46: Závislost intenzity pásu 11-7 prvního pozitivního systému na čase dohasínání dusíkového plazmatu s příměsí rtuti

PŘÍLOHA 3

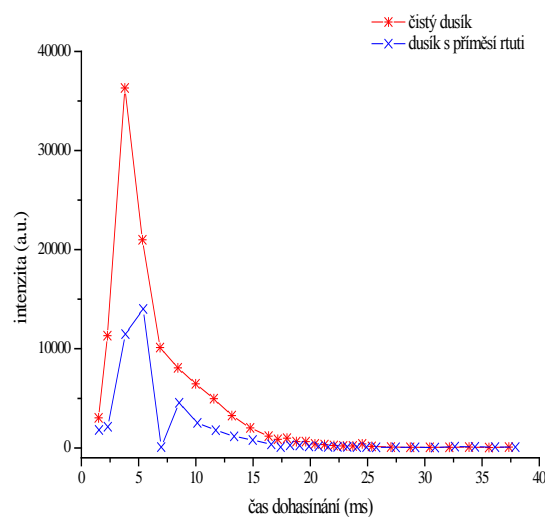
STUDIUM DOHASÍNAJÍCÍHO ČISTÉHO DUSÍKOVÉHO PLAZMATU A DUSÍKOVÉHO PLAZMATU S PŘÍMĚSÍ RTUTI PŘI CHLAZENÍ STĚNY VÝBOJOVÉ TRUBICE



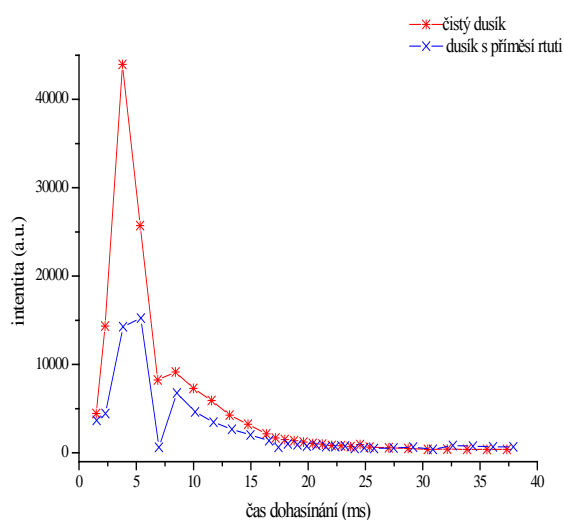
Obrázek 47: Průběh intenzity pásu 0-0 prvního negativního systému dusíku



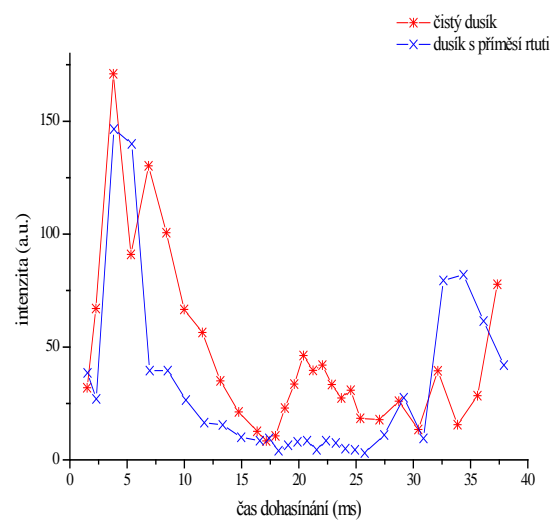
Obrázek 48: Průběh intenzity pásu 0-0 druhého pozitivního systému dusíku



Obrázek 49: Průběh intenzity pásu 17-12 prvního pozitivního systému dusíku



Obrázek 50: Průběh intenzity pásu 11-7 prvního pozitivního systému dusíku

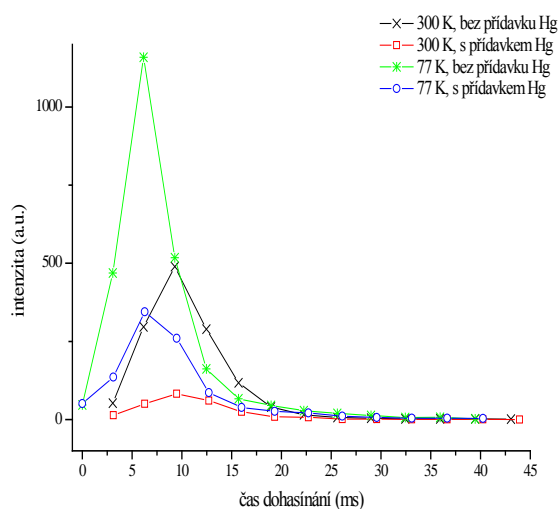


Obrázek 51: Průběh intenzity systému NO^β

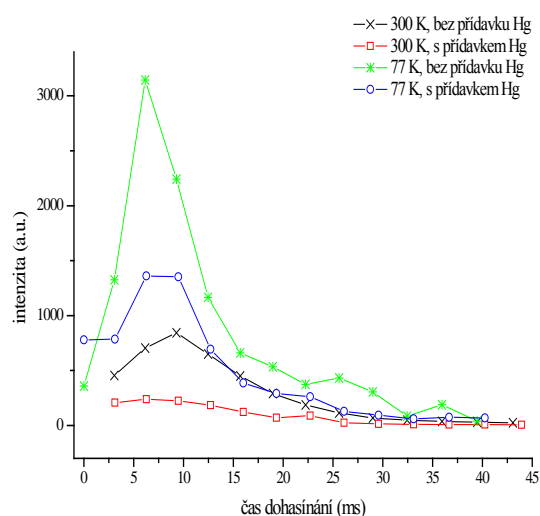
PŘÍLOHA 4

TLAKOVÁ ZÁVISLOST INTENZITY NA VLIVU TEPLoty STĚNY VÝBOJOVÉ TRUBICE

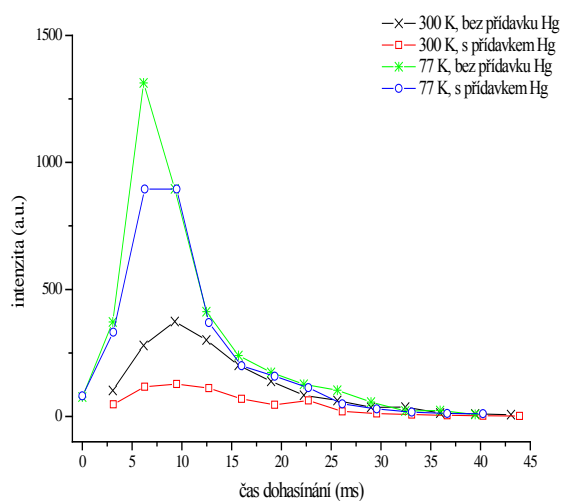
MĚŘENO PŘI TLAKU 1000 Pa



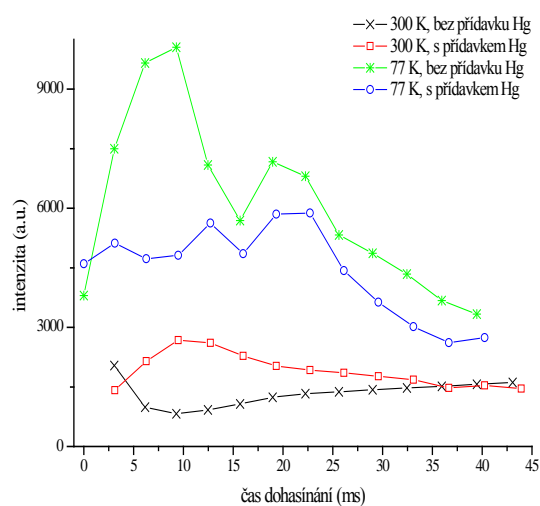
Obrázek 52: Průběh intenzity pásu 0-2 prvního negativního systému dusíku



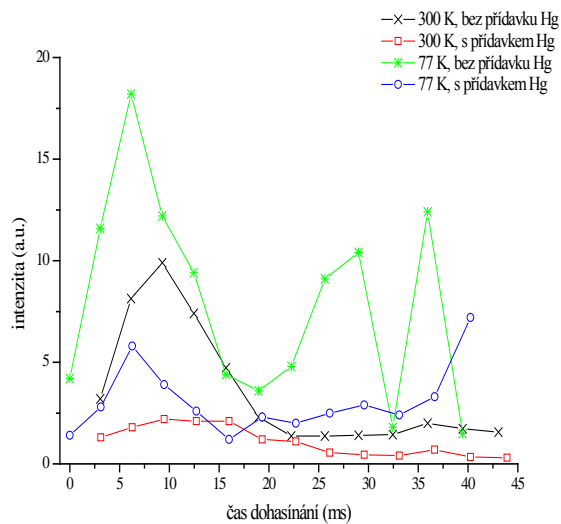
Obrázek 53: Průběh intenzity pásu 0-0 druhého pozitivního systému dusíku



Obrázek 54: Průběh intenzity pásu 17-12 prvního pozitivního systému dusíku

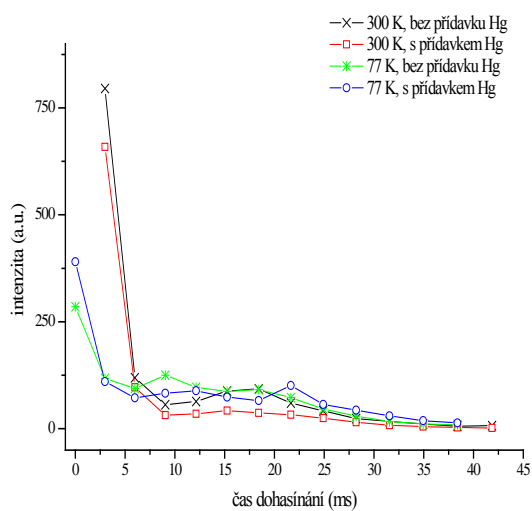


Obrázek 55: Průběh intenzity pásu 11-7 prvního pozitivního systému dusíku

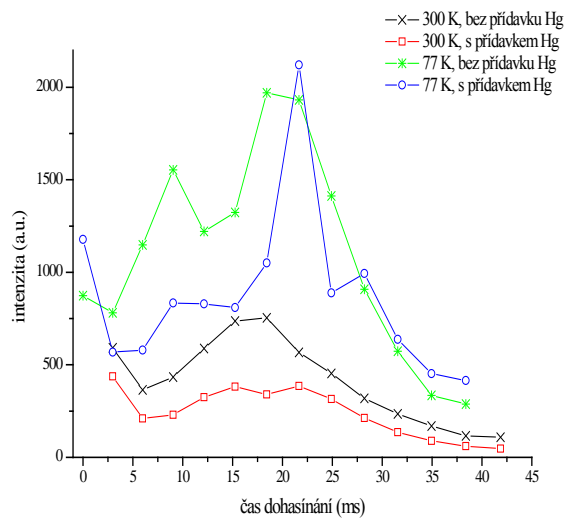


Obrázek 56: Průběh intenzity systému NO^β

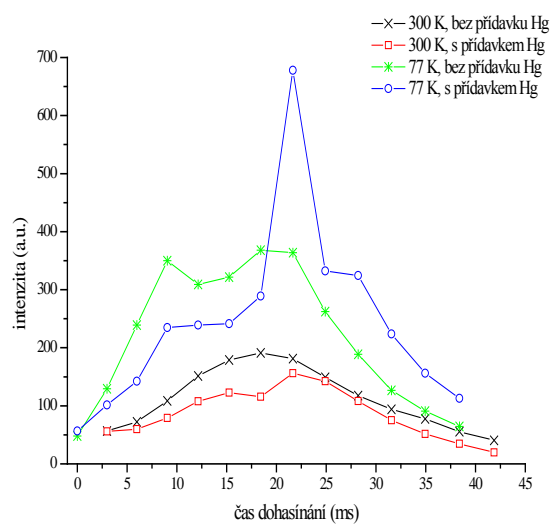
MĚŘENO PŘI TLAKU 1945 Pa



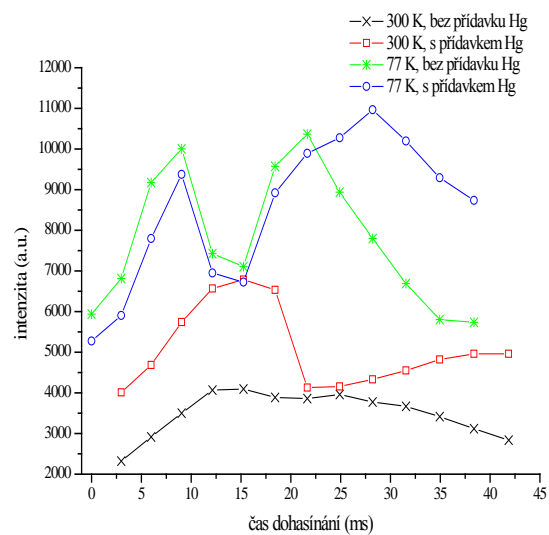
Obrázek 57: Průběh intenzity pásu 0-2 prvního negativního systému dusíku



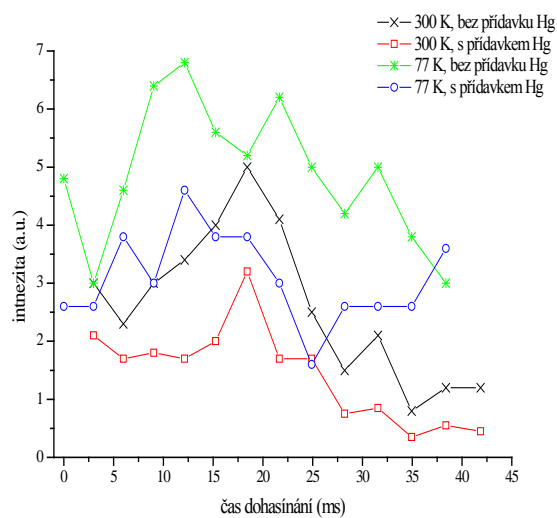
Obrázek 58: Průběh intenzity pásu 0-0 druhého pozitivního systému dusíku



Obrázek 59: Průběh intenzity pásu 17-12 prvního pozitivního systému dusíku



Obrázek 60: Průběh intenzity pásu 11-7 prvního pozitivního systému dusíku



Obrázek 61: Průběh intenzity systému NO^β